



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

**Systematic Design of Thermally Activated  
Delayed Fluorescence (TADF) Materials  
Comprising 1,8-Naphthalimide as an  
Electron Acceptor**

1,8-나프탈이미드를 전자 받개로 하는 열 활성화 지연형광  
물질의 구현과 그에 대한 광물리적 특성 연구

2017년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

김 다 운



# **ivated Delayed Fluorescence (TADF) Materials Comprising 1,8-Naphthalimide as an Electron Acceptor**

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUESTMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER  
IN ENGINEERING AT THE GRADUATE SCHOOL OF  
SEOUL NATIONAL UNIVERSITY

FEBURARY 2017

By

**Dawoon Kim**

Supervisor

**Prof. Soo Young Park**

## 초록

# 1,8-나프탈 이미드를 전자 받개로 하는 열 활성화 지연형광 물질의 구현과 그에 대한 광 물리적 특성 연구

서울대학교 대학원

재료공학부 하이브리드 재료 전공

김다운

열 활성화 지연형광 현상(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)은 삼중항 상태와 단일항 상태의 에너지 준위 차이가 적어 삼중항 상태의 전자가 열에너지와 같은 아주 작은 에너지로 단일항 상태로 역계간교차(Reverse Intersystem Crossing, RISC)가 일어나 지연형광을 내는 현상을 말한다. 이 현상을 보이는 발광체는 하나의 삼중항 상태의 전자가 단일항 상태의 전자로 전환이 되기 때문에 전기발광에서 발생하는 삼중항 상태의 전자를 모두 이용할 수 있다는 장점이 있다. 그리하여 열 활성화 지연형광을 보이는 물질이 최근 유기발광 다이오드(Organic Light Emitting Diodes)에서 새로운

발광체로 주목을 받고 있다. 순수한 유기물에서 열 광성 지연형광을 구현하기 위해서 전자 주개 특성을 가진 부분과 전자 받개 특성을 가진 부분들을 입체장해가 있게 결합 하여 분자의 HOMO와 LUMO의 전자밀도를 분리시켜 단일항과 삼중항 상태의 에너지 차이를 작게 하는 것이 선행사항이라고 할 수 있다.

열 광성 지연 형광을 보이는 발광체를 개발하기 위하여 다양한 전자 주개와 전자 받개 분자들의 조합이 연구가 되어 왔는데, 그 중에서 본 연구에서는 전자 받개 성질을 가지는 물질군 중 1,8-나프탈이미드를 주목하였다. 1,8-나프탈이미드는 나프탈렌 고리의 1번과 8번 탄소 위에 육각형의 이미드 고리를 이루는 구조를 가진다. 이 1,8-나프탈이미드와 그 구조에서 개질된 나프탈렌 다이이미드와 함께 강한 전자 받개 특성을 가져 n형 반도체 물질로써 연구가 되어 왔으며, 나프탈렌쪽에 다양한 치환기를 달아 전하이동 발광 특성을 가지는 형광 염료로써도 많이 이용이 되어 왔다. 이와 더불어 카보닐기가 포함된 전자 받개 구조는 카보닐기에 의해 비결합성 분자 궤도 함수를 형성하게 된다. 따라서 El Sayed 규칙에 따라 서로 다른 다중도를 가진  $n-\pi^*$  전이와  $\pi-\pi^*$  전이의 교환이 비교적 자유롭기 때문에 순수한 유기물에서 삼중항의 발광인 인광을 보여주어 삼중항 전자를 발광에 이용을 할 수 있다. 이를 이용하여 1,8-나프탈이미드를 기반으로 하는 상온인광물질에 관한 연구도 활발하게 이루어져 왔다.

이러한 특성에 기인하여, 1,8-나프탈이미드를 전자 받개로 하는 열 광성 지연형광을 보이는 물질에 대한 연구를 진행하였다. Chapter 2에서 1,8-나프탈이미드의 열 광성 지연 형광의 전자

받개로써의 가능성을 다양한 전자 주개와의 조합을 통하여 확인하였다. N-위치에 메틸기를 치환하고, 4번탄소 위치에 카바졸, 9,9-다이메틸 아크리딘, 페녹사진을 도입하였다. 9,9-다이메틸 아크리딘과 페녹사진을 전자 주개로써 도입한 분자들에서 각각 8.69  $\mu$ s와 0.94  $\mu$ s의 발광 수명을 가지는 열 활성화 지연 형광 물질을 구현하였다. 이를 규명하기 위하여 양자 역학적 계산과 광물리적 특성을 살펴보았으며 이를 통해 단일항의 에너지 준위를 조절하여 지연형광을 구현할 수 있음을 규명하였다. 이와 함께 카바졸을 개질한 트라이카바졸, 9,9-다이메틸 아크리딘을 개질한 스파이로 아크리딘, 다이페닐 아자실린을 도입하였다. 이를 통해 전자 주개로써 스파이로아크리딘을 도입한 분자가 9,9-다이메틸 아크리딘을 전자 주개로 도입한 분자에 비해 PLQY가 약 10% 정도 향상된 열 활성화 지연형광을 발현하는 물질을 구현하였다. 이와 더불어 전자 주개를 개질한 분자들의 광 물리적 특성 관측을 통해 분석하였다.

Chapter 3에서는 발광 영역의 미세 조정을 위하여 1,8-나프탈이미드의 4번 탄소에는 전자 주개로써 9,9-다이메틸 아크리딘으로 고정하고, N-위치에 페닐기를 기반으로 페닐기와 전자 주개 특성을 가진 4-메톡시페닐, 전자 받개 특성을 가지는 3,5-다이트라이플루오로메틸페닐기로 치환하였다. 그 중에서 전자 받개 작용기를 치환한 분자에서 발광 스펙트럼이 나머지 두 분자들에 비해 용액에서는 20 nm, 필름에서는 10 nm 만큼 장파장영역으로 이동을 하는 것을 확인하였다. 그리고 이와 더불어 세 물질 모두 상온에서 지연 형광을 관측하였으며, 특히 호스트에

발광체를 도핑한 필름에서 발광 영역이 이동함에도 40%대의 비슷한 발광효율을 보여주었다. 이를 통해 전자 반개의 작용기 조절로 지연 형광의 성질을 잃지 않는 발광영역의 미세 조절을 구현할 수 있었으며, 차후 열 활성화 지연형광 물질의 유기 발광 다이오드 적용에 있어 능동적으로 색순도를 조절 할 수 있음을 보여주었다.

**Keywords:** 1,8-나프탈이미드, 열 활성화 지연형광, 전자 주개 개질, N-아릴 1,8-나프탈이미드, N-치환, 삼중항, 역 계간교차

**Student Number:** 2015-20876



# Contents

<b>Abstract</b>	i
<b>Contents</b>	v
<b>List of Abbreviations</b> .....	vii
<b>List of Tables</b> .....	ix
<b>List of Schemes</b> .....	x
<b>List of Figures</b> .....	xi
<b>Chapter 1</b> <b>서론</b> .....	<b>1</b>
1.1    열    활성    지연형광(TADF) .....	1
1.2    TADF현상의    활용 .....	6
1.3    1,8-나프탈이미드 .....	9
1.4    연구목표 .....	14
1.5    참고문헌 .....	17
<b>Chapter 2</b> <b>다양한 전자 주개와의 조합을 통한 분자 내 전자</b> <b>이동 발광체와 열 활성 지연 형광의 구현</b> .....	<b>21</b>
2.1    도입 .....	21

2.2	실험.....	25
2.3	결과 및 논의.....	45
2.4	결론.....	84
2.5	참고문헌.....	86

**Chapter 3    N아릴 1,8-나프탈이미드의 작용기 도입을 통한 발  
광 스펙트럼 영역의 미세 조절..... 90**

3.1	도입.....	90
3.2	실험.....	93
3.3	결과 및 논의.....	101
3.4	결론.....	120
3.5	참고문헌.....	122

**Abstract in English..... 124**

## List of Abbreviations

TADF	thermally activated delayed fluorescence
ISC	intersystem crossing
RISC	reverse intersystem crossing
HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
ICT	intramolecular charge transfer
TCSPC	time-Correlated Single Photon Counting
RTP	room temperature phosphorescence
OLED	organic light emitting diodes
TTA	triplet-triplet annihilation
EA	element analysis
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry
TLC	thin layer chromatography
DFT	density functional theory
TD-DFT	time-dependent density functional theory
M	mole(s) per liter
wt%	weight percent
PL	photoluminescence

PLQY

photoluminescence quantum yield

## List of Tables

<b>Table 2.1</b>	14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 DFT를 통하여 계산된 특성.....	49
<b>Table 2.2</b>	14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 DFT를 통하여 계산된 특성.....	50
<b>Table 2.3</b>	14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 흡광 및 발광 스펙트럼의 최대 파장, PLQY 및 band gap.....	58
<b>Table 2.4</b>	14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 흡광 및 발광 스펙트럼의 최대 파장, PLQY 및 band gap.....	65
<b>Table 2.5</b>	14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 lifetime 및 $\Delta E_{S-T}$ ....	76
<b>Table 2.6</b>	14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 시분해성 광 물리적 특성.....	79
<b>Table 2.7</b>	14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ 광 물리적 과정의 속도 상수.....	83
<b>Table 3.1</b>	PNIDMAC, OMeNIDMAC, diCF3PNIDMAC의 DFT를 통하여 계산된 특성.....	104
<b>Table 3.2</b>	N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 분자의 정류상태 광 물리적 특성.....	112
<b>Table 3.3</b>	N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 분자의 시간 연관성 광 물리적 특성.....	119
<b>Table 3.4</b>	N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 지연 형광 분자의 mCP 혼합 필름에서의 광 물리적 과정의 속도 상수.....	119

## List of Schemes

<b>Scheme 1.1</b>	대표적인 고효율의 TADF 발광체.....	9
<b>Scheme 1.2</b>	전자 받개 1,8-나프탈이미드의 분자 구조.....	13
<b>Scheme 1.3</b>	전자 주개 카바졸, 9,9-다이메틸 아크리딘, 페녹사진의 분자 구조.....	16
<b>Scheme 1.4</b>	전자 주개 터카바졸, 9,9-다이페닐 아자실린, 스파이로 아크리딘의 분자구조.....	16
<b>Scheme 1.5</b>	N-아릴 1,8-나프탈이미드의 유도체의 분자 구조.....	16
<b>Scheme 2.1</b>	전자 주개의 세기를 조절한 1,8-나프탈이미드 기반의 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 분자구조.....	24
<b>Scheme 2.2</b>	전자 주개를 개질한 1,8-나프탈이미드 기반의 14NINIT, 14NIDPAS, 14NISPAC의 분자구조.....	24
<b>Scheme 2.3</b>	14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 합성.....	31
<b>Scheme 2.4</b>	터카바졸, 9,9-다이페닐 아자실린, 스파이로 아크리딘의 합성.....	41
<b>Scheme 2.5</b>	14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 합성.....	42
<b>Scheme 3.1</b>	제안한 N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 분자의 개괄....	92
<b>Scheme 3.2</b>	설계한 N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 분자구조와 그 이름.....	92
<b>Scheme 3.3</b>	N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 분자의 합성.....	99

## List of Figures

<b>Figure 1.1</b>	열 활성 지연 형광의 모식도 .....	5
<b>Figure 1.2</b>	순수 유기물에서의 열 활성 지연 형광 구현을 위한 HOMO와 LUMO의 공간적 분리 .....	5
<b>Figure 2.1</b>	14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 안정화된 분자 구조 와 HOMO, LUMO의 전자 밀도 분포 .....	48
<b>Figure 2.2</b>	14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 안정화된 분자 구조 와 HOMO, LUMO의 전자 밀도 분포 .....	48
<b>Figure 2.3</b>	14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ toluene 용액에서의 흡 수 스펙트럼 ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ) .....	54
<b>Figure 2.4</b>	14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ toluene 용액에서의 흡 수 스펙트럼 ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ) .....	54
<b>Figure 2.5</b>	전자 주개를 달리한 세 분자의 Lippert-Mataga plot .....	55
<b>Figure 2.6</b>	14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ를 mCP와 혼합한 필름 의 광 발광 (excitation 365 nm) .....	57
<b>Figure 2.7</b>	14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ를 mCP와 혼합한 필름 에서의 발광 스펙트럼 (4.8 wt%) .....	57
<b>Figure 2.8</b>	14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC toluene 용액에서의 흡수 스펙트럼 ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ) .....	62
<b>Figure 2.9</b>	14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 toluene 용액에서의 발 광 스펙트럼 ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ) .....	62
<b>Figure 2.10</b>	전자 주개를 개질한 세 분자의 Lippert-Mataga plot .....	63
<b>Figure 2.11</b>	14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC를 mCP와 혼합한 필름	

	의 광 발광 (excitation 365 nm).....	64
<b>Figure 2.12</b>	14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC를 mCP로 도핑한 박막에 서의 발광 스펙트럼(4.8 wt%) .....	64
<b>Figure 2.13</b>	(a) 14NICBZ (b)14NIDMAC (c) 14NIPXZ의 77K 형광 및 인광 스펙트럼과 N-메틸 1,8-나프탈이미드(meNI)의 인광 스펙트럼 .....	69
<b>Figure 2.14</b>	(a) 14NITCZ (b) 14NIDPAS (c) 14NISPAC의 77 K 형광 및 인광 스펙트럼과 N-메틸-1,8-나프탈이미드(meNI)의 인광 스펙트럼 .....	70
<b>Figure 2.15</b>	(a) 14NICBZ (b) 14NIdMAC toluene용액의 상온 photoluminescence decay ( $1 \times 10^{-5}$ M).....	74
<b>Figure 2.16</b>	(a) 14NICBZ (b) 14NIDMAC (c) 14NIPXZ 필름에서의 상온 photo luminescence decay (4.8 wt%) .....	75
<b>Figure 2.17</b>	(a) 14NITCZ (b) 14NIDPAS (c) 14NISPAC toluene 용액의 상온 photoluminescence decay ( $1 \times 10^{-5}$ M) .....	77
<b>Figure 2.18</b>	(a) 14NITCZ (b) 14NIDPAS (c) 14NISPAC 필름에서의 상온 photo luminescence decay (4.8 wt%) .....	78
<b>Figure 2.19</b>	1,8-나프탈이미드 기반 분자의 광 물리적 과정 .....	83
<b>Figure 3.1</b>	DFT를 통해 계산된 N치환 나프탈이미드와 기준 물질의 구조와 HOMO와 LUMO에서의 전자 밀도 .....	103
<b>Figure 3.2</b>	PNIDMAC, OMeNIDMAC, diCF <sub>3</sub> niDMAC, 14NIDMAC toluene 용액에서의 흡수 스펙트럼 ( $1 \times 10^{-5}$ M).....	108
<b>Figure 3.3</b>	PNIDMAC, OMeNIDMAC, diCF <sub>3</sub> niDMAC, 14NIDMAC	



	toluene 용액에서의 발광 스펙트럼 ( $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ).....	108
<b>Figure 3.4</b>	N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 분자의 Lippert-Mataga plot.....	109
<b>Figure 3.5</b>	N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 물질을 mCP와 혼합하여 만든 필름의 광 발광 (excitation 365 nm).....	111
<b>Figure 3.6</b>	N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 물질을 mCP와 혼합하여 만든 필름에서의 발광 스펙트럼(4.8 wt%) .....	111
<b>Figure 3.7</b>	(a) PNIDMAC (b) OMePNIDMAC (c) diCF <sub>3</sub> PNIDMAC의 77 K에서의 형광 및 인광 스펙트럼 .....	115
<b>Figure 3.8</b>	(a) PNIDMAC (b) OMePNIDMAC (c) diCF <sub>3</sub> PNIDMAC의 toluene 용액의 상온 photoluminescence decay ( $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ).....	116
<b>Figure 3.9</b>	N-아릴 나프탈이미드 기반 열 활성화 지연형광 분자의 mCP 혼합 필름에서의 상온 photo luminescence decay (4.8 wt%) .....	117
<b>Figure 3.10</b>	diCF <sub>3</sub> PNIDMAC mCP 혼합 필름에서의 온도 의존성 photoluminescence decay (4.8 wt%).....	118

# Chapter 1. 서론

## 1.1 열 활성화 지연형광(TADF)

열 활성화 지연 형광 (Thermally Activated Delayed Fluorescence)은 단일항 여기자 (exciton)가 가진 에너지와 삼중항 여기자가 가진 에너지의 차이가 적어 열에너지와 같은 아주 작은 에너지로 삼중항 상태의 여기자가 단일항 상태로 역계간교차 (Reverse Intersystem Crossing)이 일어나게 되어 그 여기자가 형광을 내는 현상을 말한다.

(Figure 1.1)

발광체의 열 활성화 지연 형광 현상을 구현을 하기 위해서는 가장 중요한 것이 역계간교차가 일어날 수 있는 가능성을 크게 하는 것이며 이는 즉 역계간교차의 속도가 빨라야 한다는 것이다. 이 역계간교차의 속도 상수( $k_{RISC}$ )는 아래의 아레니우스 식으로 표현을 할 수 있다.<sup>1</sup>

$$k_{RISC} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E_{S-T}}{RT}\right) \quad (1.1)$$

즉 이 속도상수는 단일항과 삼중항 상태의 에너지 차이( $\Delta E_{S-T}$ )와 관계되어 있으며 이 차이가 작을수록 역 계간교차의 속도 상수가 커지게 된다. 따라서 열 활성화 지연형광을 구현하기 위해서는 단일항과 삼중항 상태의 에너지 차이를 작게 해야 한다.

이 차이는 양자역학적인 접근으로 분자의 HOMO와 LUMO의

교환적분( $J$ )에 비례하는 값으로 알려져 있다.(식 1.2)<sup>2</sup>

$$\Delta E_{S-T} = E_{S1} - E_{T1} = 2J \quad (1.2)$$

이 교환적분은 서로 다른 두 궤도 함수의 분포에서의 겹침과 관련된 함수이며 분자의 HOMO와 LUMO 사이의 교환적분은 아래 식 1.3과 같이 표현된다.

$$J = \iint \phi_L(1)\phi_H(2) \left( \frac{e^2}{r_{12}} \right) \phi_L(2)\phi_H(1) dr_1 dr_2 \quad (1.3)$$

위의 식에서  $\Phi_H(1)$ 은 바닥상태 파동함수,  $\Phi_L(2)$ 는 여기 상태의 파동함수,  $e$  는 전자의 전하량을 의미한다. 따라서 삼중항과 단일항 사이의 에너지 차이를 작게 하기 위해서는 분자의 HOMO의 공간적 분포와 LUMO의 공간적 분포의 겹침을 작게 하는 것이 선행사항이라 할 수 있다.<sup>3</sup>

순수 유기물에서 작은  $\Delta E_{S-T}$ 값을 구현하기 위하여 Adachi는 전자 주개 특성을 가진 물질군과 전자 받개 특성을 가진 분자를 입체 장애를 가지게 하는 전략을 제시하였다.<sup>4</sup> 이를 통해 HOMO의 공간적 분포가 전자 주개 주변으로 LUMO의 공간적 분포는 전자 받개 부분에 집중되게 하여 HOMO와 LUMO의 각각의 궤도함수의 겹침이 적어 작은  $\Delta E_{S-T}$ 값을 얻을 수 있고, 따라서 열 활성화 지연형광 현상을 구현할 수 있다.<sup>2</sup> (Figure 1.2)

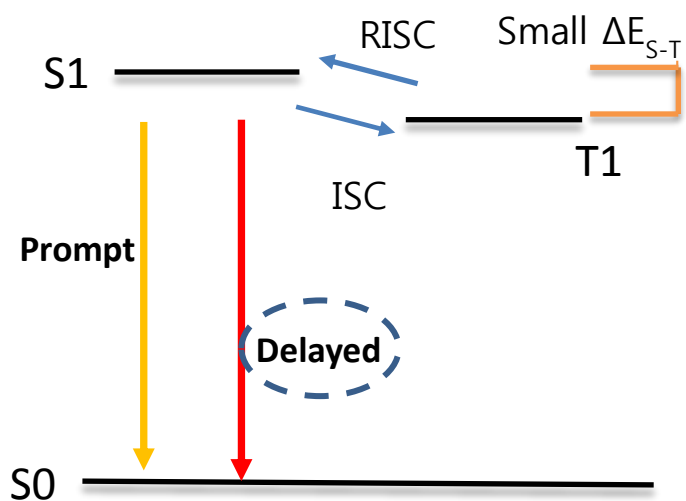
이 Adachi가 제시한 설계전략에 따라 만들어진 분자들은 바닥 상태에서 여기 상태로 전자가 전이할 때, 여기되는 전자는 전자 주개 부분에서 전자 받개 부분으로 이동을 하기 때문에 분자 내 전하 이동(intramolecular charge transfer)으로 인한 광 물리적 특성이 드러난다. 이는 발광 스펙트럼이 진동 구조가 보이지 않고 그 폭이

넓으며, 용매의 극성에 커짐에 따라 용매와의 상호작용으로 안정화가 되어 보다 더 장파장으로 이동(bathochromic shift)하는 용매 의존 발색 현상 (solvatochromism)을 보여준다.<sup>5</sup>

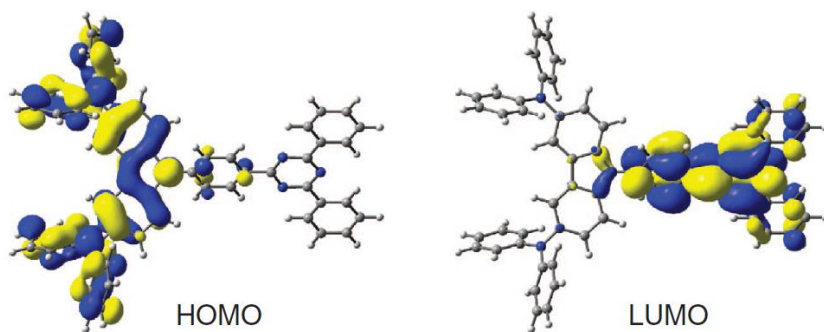
위의 특성과 함께 열 활성화 지연형광의 보여주는 분자들의 지연 발광의 여기자 과정은 그림 1.1에서와 같이 삼중항으로 계간교차된 여기자가 다시 역계간교차 과정을 통해 단일항으로 이동한 후에 형광을 통해 빛을 방출하기 때문에 지연 발광의 수명은 microseconds에서 milliseconds 수명 단위를 가지게 된다.<sup>6</sup> 이는 양자역학적으로 금지된 전이인 삼중항 상태의 전자가 역 계간교차를 통하여 형광을 내는 현상이기 때문에 인광과 비슷한 따라서 열 활성화 지연형광을 보이는 분자들은 대개 상온에서 광 발광시 단일항으로 여기된 전자가 바로 바닥상태로 떨어지면서 내는 순간 형광(prompt fluorescence)와 삼중항으로 계간교차를 거친 전자가 단일항으로 역 계간교차가 일어나 단일항에서 바닥상태로 내려가면서 내는 지연형광(delayed fluorescence) 두 가지의 형광 특성이 나타나게 되며 이를 시 분해 발광 스펙트럼(Time-Related Single Photon Counting)을 통하여 알 수 있다.<sup>7,8</sup>

지연형광 현상이 일어나는데 있어서 삼중항의 여기자가 관여하기 때문에 산소 분자에 의해 삼중항 상태의 전자의 에너지가 산소로 이동하여 인광 현상과 동일하게 지연형광이 소광 될 수 있다. 이 소광 현상을 막기 위하여 용매 안에 용존 산소를 질소나 아르곤으로 치환을 하게 되면 산소에 의한 소광의 효과가 줄어들어 형광 세기의 증가를 가져오게 되고, 지연 형광의 수명이 길어지는 특성도 가진다.<sup>9</sup>

위에서 언급하였던 열 활성화 지연형광을 가지는 분자의 특성을 직접 확인하는 것뿐만 아니라 단일항 상태와 삼중항 상태의 에너지 준위의 차이인  $\Delta E_{S-T}$ 를 직접 구하여 그 가능성을 알 수 있다. 실험적으로 저온 발광 스펙트럼에서 측정 시간의 차이를 주었을 때 나타나는 인광 스펙트럼을 구하여 상온에서의 형광 스펙트럼의 0-0 진동준위 에너지와 인광 스펙트럼의 0-0 진동준위의 에너지 차이를 비교하여 구할 수 있다.<sup>10</sup> 이와 함께 열 활성화 지연형광을 보이는 물질을 온도에 따라 달라지는 역 계간교차의 속도 상수 ( $k_{RISC}$ )를 통해 실제적인 활성화 에너지를 구하는 방법과 광원의 세기에 따른 지연 발광의 세기 의존성을 통하여 확인하는 방법도 알려져 있다.<sup>11</sup> 열에너지로 인하여 지연 형광을 보여주는 물질들은 위와 같은 특성을 통해 관측이 가능하다.



**Figure 1.1** 열 활성화 지연 형광의 모식도



**Figure 1.2** 순수 유기물에서의 열 활성화 지연형광 구현을 위한 HOMO와 LUMO의 공간적 분리<sup>12</sup>

## 1.2 TADF 현상의 활용

앞서 언급한 바와 같이 열 활성화 지연형광 현상에는 삼중항 여기자가 관여되기 때문에 삼중항 여기자의 특성을 활용한 여러 응용 분야에 적용이 되고 있다.

위에서 설명하였듯이 열 활성화 지연형광을 보이는 물질의 삼중항 여기자의 에너지가 산소 분자로 이동을 하기 때문에 산소는 여기자의 소광 효과와 지연형광의 수명 감소를 야기한다. 2007년에 Wolfbeis은 열 활성화 지연형광을 보여준다고 알려져 있던  $C_{70}$ 을 이용하여 산소 분자의 농도에 따라 달라지는  $C_{70}$ 의 lifetime을 이용한 센서를 구현하였다.<sup>13</sup>

이후 2014년에는 Song 그룹에서는 붉은 색 계열의 발광을 내고 지연형광이 나오는 예오신 염료 계열의 유도체를 합성하였고, 이 염료가 수용성 물질이어서 이를 혈청 알부민 단백질에 연결하여 시분해성 형광 이미징을 통해 열 활성화 지연형광을 내는 물질이 세포의 이미징에도 적용이 될 수 있음을 보여주었다.<sup>14</sup>

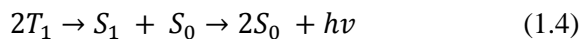
이 열 활성화 지연형광 현상을 보여주는 물질은 현재 유기발광 다이오드(Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)에서의 새로운 발광체로 주목을 받고 있다. 유기발광 다이오드가 작동하게 되는 원리인 전기발광에서 정공과 전자의 재결합으로 생기게 되는 여기자는 통계적으로 단일항 여기자와 삼중항 여기자가 1 대 3의 비율로 형성이 된다.<sup>15</sup> 따라서 고 효율의 발광 다이오드를 만들기

위해서는 발광체가 삼중항 여기자를 발광에 활용해야 한다.

삼중항 여기자를 활용하는 방법으로써 Forrest는 중원자 효과로 스핀-궤도 짝지음을 크게 하여 인광을 내는 전이 금속 착물을 유기 발광 다이오드의 발광체로 적용함으로써 보다 높은 효율을 얻을 수 있는 새로운 접근법을 제시하였고, 다양한 이리듐, 플레티넘 등의 전이금속 착물이 개발이 되어 왔다.<sup>16</sup>

하지만 이러한 전이금속 착물은 금속-리간드 전하이동(MLCT) 메커니즘을 통하여 전자가 여기되어 발광을 하기 때문에 청색 발광 물질의 불안정성이 문제가 되어 인광을 통하여 빛의 3원색을 구현하는 것에 한계가 있다. 그리고 전이 금속의 재료로써 이리듐이나 백금과 같은 귀금속을 사용하기 때문에 자원의 희소성과, 중금속에 의한 독성 문제가 문제점으로 지적된다.<sup>17,18,</sup>

그리하여 순수한 유기물에서 삼중항 여기자가 발광에 기여할 수 있는 삼중항-삼중항 소멸(triplet-triplet annihilation, TTA)현상을 통한 소자 효율의 향상을 1998년 Kido 연구진이 보고하였다.<sup>19</sup> 이는 단일항의 에너지보다 약 1/2만큼 이상 낮은 삼중항 에너지에서 두 개의 삼중항의 여기자가 하나의 단일항이 되어 다음과 같이

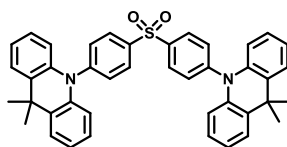


의 과정을 거쳐 광 물리적 과정을 거치게 된다. 그러나 이 현상은 두 개의 삼중항 여기자가 한 개의 단일항 여기자로 전환이 되는 것이기 때문에 최대 62.5%의 내부 양자 효율의 최댓값을 가져 전기발광으로 생성되는 모든 삼중항 여기자를 이용할 수는 없다는 한계점이 있다.

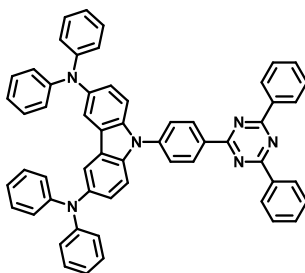
이후 Adachi는 새로운 삼중항의 여기자를 단일항의 여기자로



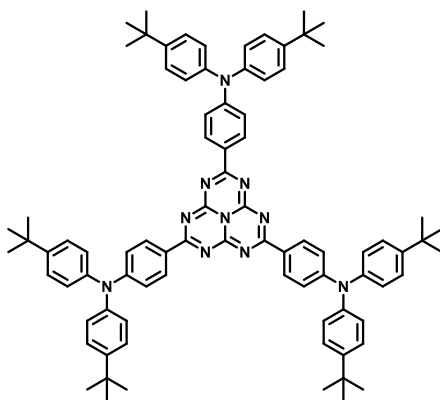
이용할 수 있는 방법으로 열 활성화 지연 형광 발현 물질을 발광체로 이용하는 것을 제안하였다.<sup>20</sup> 이후 열 활성화 지연형광을 통해 하나의 삼중항 여기자가 단일항 여기자로 역 계간교차가 일어나 발광을 하기 때문에 이론적으로는 모든 삼중항 여기자를 이용할 수 있어 이론적으로 100%의 내부 양자 효율을 가질 수 있음을 보였다. 이후 열 활성화 지연형광 발현 물질을 유기 발광 다이오드에 대표적으로 적용한 사례로써 2014년에 DMAC-DPS라는 물질을 발광체로 이용한 소자가 19.5%의 외부 양자 효율을 가지는 청색을 보여주었고,<sup>21</sup> 2015년에는 내부 양자 효율이 100%에 이르는 녹색 계열의 발광체가 보고 되었고,<sup>12</sup> 2013년에는 17.5%의 적색 소자에 대한 보고가 되었다.<sup>22</sup> 이 외에도 다양한 전자 받개 구조와 전자 주개 구조와의 조합을 통해 열 활성화 지연 형광을 발현하는 새로운 분자들이 보고가 되고 있다. (Scheme 1.1)<sup>23,24,25</sup>



**DMAC-DPS**  
max EL wavelength : 470 nm (blue)  
max EQE : 19.5%



**DACT-II**  
max EL wavelength : 510 nm (green)  
max EQE : 29.6%, max IQE : 100%



**HAP-3TPA**  
max EL wavelength : 610 nm (red)  
max EQE : 19.5%

**Scheme 1.1** 대표적인 고효율의 TADF 발광체

### 1.3 1,8-나프탈이미드

1,8-나프탈이미드는 나프탈렌의 1 번과 8 번 탄소에 두 개의 카보닐기가 달린 육각형 고리 모양의 이미드 결합을 가진 분자구조이다. (Scheme 1.2)

이 1,8-나프탈이미드의 특성은 두 개의 카보닐기에 의해 나타난다고 할 수 있다. 카보닐기는  $\pi$ -공액구조에서 방향족 고리로부터 전자를 받아들이는 특성을 가지고 있으며, 두 쌍의 비공유 전자쌍을 가지고 있기 때문에 카보닐기가 포함된 분자에서 분자 궤도 함수를 형성하는데 있어 이 비공유 전자쌍이 비결합 분자 궤도 함수를 형성하게 된다.<sup>26</sup>

전자를 당기는 1,8-나프탈이미드는 전자 받개로써 작용을 하기 때문에 나프탈이미드의 나프탈렌 부분에 다양한 전자 주개 특성을 가진 구조를 치환시켜 분자 내 전하 이동을 통한 발광 특성을 가지는 분자가 설계 및 합성되었고, 이 분자들을 이용하여 화학센서, DNA 이미징에 관한 연구가 이루어져 왔다.<sup>27,28</sup>

1,8-나프탈이미드의 강한 전자 받개 특성으로 인하여 분자의 LUMO 에너지 준위를 안정화 시켜 이 구조가 포함된 유기 반도체 분자는 주로 전자가 주요 운반자가 된다. 즉 n형 반도체로써 작용을 하게 된다. 따라서 1,8-나프탈이미드와 나프탈렌에 이미드 고리가 두 개가 있는 나프탈다이이미드 구조를 활용하여 유기 전계 트랜지스터에서 n 형 반도체로, 유기 태양전지의 활동층에서의 전자

반개로 이용이 되어 왔으며 최근 2 차전지의 양극에도 이용이 된바 있다.<sup>29,30,31</sup>

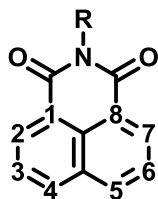
카보닐 기에 의해 형성되는 비결합 분자 오비탈의 형성으로 전자 전이에 있어서  $\pi-\pi^*$ 로의 전이뿐만 아니라  $n-\pi^*$ 로의 전이도 가능해진다. 그리하여 카보닐을 포함하는 분자는 여기 상태가  $\pi-\pi^*$  전이의 단일항과 삼중항 준위(이하  $^1(\pi-\pi^*)$ ,  $^3(\pi-\pi^*)$ ) 뿐만 아니라,  $n-\pi^*$  전이의 단일항과 삼중항 준위 모두 형성을 하게 된다. (이하  $^1(n-\pi^*)$ ,  $^3(n-\pi^*)$ )

양자역학적인 선택 규칙에 입각하면 전자의 전이는 스핀이 유지되는 방향으로의 전이만 허용이 된다. 따라서 중원자가 포함되지 않은 일반적인 형광체에서는 스핀 궤도 짝지음 효과가 약해 단일항에서 삼중항으로의 계간 교차가 금지된 광 물리적 과정이라고 할 수 있다. 하지만 El Sayed 규칙에 의하면 분자가 비공유 전자쌍의 존재로 인하여  $\pi-\pi^*$ 준위와  $n-\pi^*$  준위가 모두 형성 될 때,  $^1(\pi-\pi^*)$  에서  $^3(n-\pi^*)$  혹은  $^1(n-\pi^*)$  에서  $^3(\pi-\pi^*)$  로의 계간교차는 예외적으로 일어날 수 있다. 그 이유는 분자의 n 궤도 함수와  $\pi$  궤도 함수는 서로 90 도 정도의 각도를 가지기 때문에 두 궤도함수의 대칭성이 달라져 스핀 전환의 확률이 커지기 때문에 단일항으로부터 삼중항으로의 계간전이가 허용되기 때문이다.<sup>32</sup>

1,8-나프탈이미드도 마찬가지로 El sayed 규칙에 기인하여 단일항에서 삼중항 상태로의 계간교차의 속도 상수가 매우 크다는 것이 밝혀졌고,<sup>33,34</sup> 이와 함께 500nm 이후의 주황색 혹은 노란색 영역에서 인광을 보여주었다.<sup>35</sup> 그와 더불어 나프탈이미드의 개질을 통하여 상온 인광(RTP)에 관한 연구도 이루어졌다.<sup>36,37</sup> 하지만 이 상온

인광의 발광 효율은 유기 발광 다이오드에 활용이 되고 있는 전이 금속 착물에 비해서는 그 발광 효율이 낮아 고 효율의 유기 발광 다이오드에 이용이 어렵다. 이 외에도 나프탈이미드를 기반으로 하여 삼중항-삼중항 소멸 현상(TTA)을 통하여 삼중항 여기자를 유기 발광 다이오드에 이용한 사례는 있지만 삼중항-삼중항 소멸과정을 통해서 두 개의 삼중항 여기자가 하나의 단일항 여기자와 다른 하나의 여기자가 기저상태로 전환이 되는 과정이기 때문에 모든 삼중항 상태의 여기자를 단일항 상태로 바꿀 수 없다는 한계가 있다.<sup>38,39</sup>

앞서 설명하였듯이 1,8-나프탈이미드는 전자 받개 특성과 삼중항 여기자를 모두 활용을 할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 이 1,8-나프탈이미드를 활용을 하여 실질적으로 열 활성화 지연 형광의 구현에 대한 학술적 보고는 없었고, 그 대신 2015 년 Adachi group 에서 말레이미드와 프탈이미드를 전자 받개로써 활용한 이미드 기반 열 활성화 지연형광 물질을 보고하였다.<sup>40</sup> 또한 1,8-나프탈이미드가 아릴 아민과의 조합을 통해 열 활성화 지연 형광을 구현할 수 있다는 가능성에 대해서 Optimal Hartree-Fock 방법을 이용한 계산으로 제시되었다.<sup>41</sup> 이렇게 열 활성화 지연형광 구현에서의 1,8-나프탈 이미드는 벤조페논과 설펴 계열의 구조와 함께 이미드 계열의 새로운 전자 받개 구조로의 활용성을 가지고 있다.



**Scheme 1.2** 전자 받개 1,8-나프탈이미드의 분자 구조

## 1.4 연구목표

본 연구에서는 1,8-나프탈이미드에서 효율적으로 삼중항 여기자를 발광에 활용할 수 있는 열 활성화 지연 형광을 구현하기 위하여 입체 장애를 줄 수 있는 전자 주개와의 결합을 통해 HOMO 와 LUMO 의 겹침을 적게 하여 작은 단일항과 삼중항의 에너지 차이를 가지는 분자를 설계하였고, 그 설계가 타당한지 확인하기 위하여 밀도 범함수 이론(DFT)을 활용한 계산을 진행하였다, 그리고 실제로 합성된 분자의 광 물리적 특성을 확인하였고, 이를 통해 전자 주개의 세기 혹은 미세 조정을 통하여 열 활성화 지연형광을 발현시켜 분자의 발광 양자 효율(PLQY)이 향상될 수 있음을 보여주었다.

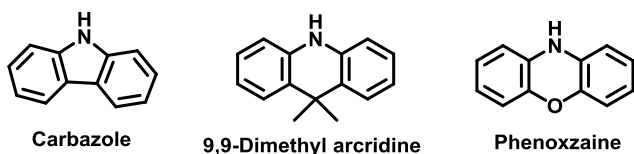
Chapter 2 에서는 1,8-나프탈이미드의 4 번 탄소 위치에 전자 주개와 전자 받개 사이에 큰 입체 장애를 줄 수 있는 아릴 아민 계열 분자인 카바졸 (carbazole), 9,9-다이메틸아크리딘 (9,9-dimethyl archridine), 페녹사진 (phenoxazine)을 도입하여 전자 주개의 이온화 포텐셜(ionization potential)에 따라 달라지는 발광 특성과 열 활성화 지연 형광 발현에 대해서 조사를 하였다. (Scheme 1.3) 이 조사를 토대로 4 번 탄소 위치에 치환하였던 전자 주개 부분을 각각 터카바졸 (tercarbazole), 다이페닐 아자실린 (diphenylazasiline)과 스파이로 아크리딘 (spiroarchridine)을 도입하였다. (Scheme 1.4) 터카바졸은 카바졸에 비해 HOM 의 밀도 분포를 강화하기 위하여,

스파이로 아크리딘은 아크리딘 구조의 9 번탄소 위치에 스파이로 플루오렌을 도입하여 분자의 진동운동의 가능성을 줄여 양자 효율을 높이기 위해 도입하였다. 다이페닐 아자실린은 아크리딘에 비하여 규소의 도입으로 분자의 HOMO 에너지 준위를 조절하기 위하여 도입하였다. 이러한 전자 주개 물질의 개선을 통해 달라지는 분자의 광 물리적 특성이 카바졸과 다이메틸 아크리딘으로 치환된 분자들과 비교하여 분자의 그 특성이 개선됨을 보여주었다.

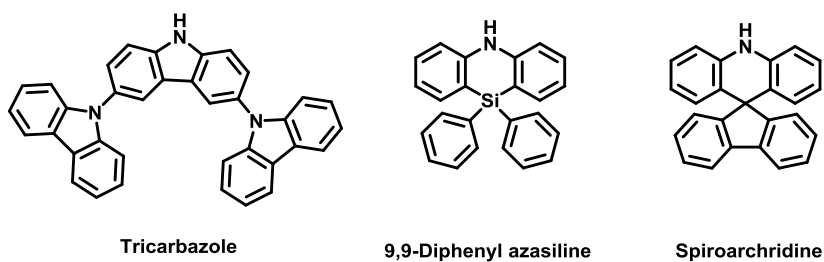
Chapter 3에서는 1,8-나프탈이미드의 4 번 탄소 위치의 전자 주개는 열 활성화 지연 형광에 의한 발광 효율의 향상을 가장 크게 보여주었던 9,9-다이메틸 아크리딘으로 고정하고, N-위치에 페닐기, 전자 주개 특성을 가지는 메톡시기가 도입된 페닐기와 1 번과 3 번 탄소에 전자 받개 특성을 가진 트라이플루오로메틸기를 도입한 페닐기로 치환을 한 분자를 새롭게 설계하였다. (Scheme 1.5) 이를 통하여 열 활성화 지연 형광을 발현하면서 전자 받개 부분에 작용기 조절을 통하여 그 발광영역이 미세하게 조절될 수 있음을 보였다.

본 연구를 통해 강한 전자 받개 특성과 함께 삼중항 여기자를 용이하게 형성할 수 있는 1,8-나프탈이미드가 열 활성화 지연 형광을 구현할 수 있는 새로운 전자 받개 분자 구조임을 보여주었고, 그 중에서도 낮은 삼중항 에너지 준위로 인하여 즉 장파장 영역에서의 고 효율의 삼중항 여기자를 형광에서 활용할 수 있는 발광체의 구현을 목표로 하였다.

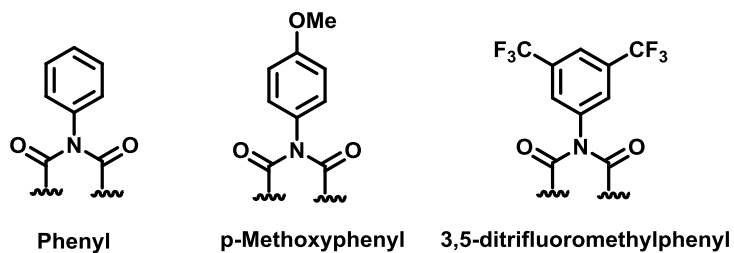




**Scheme 1.3** 전자 주개 카바졸, 9,9-다이메틸 아크리딘, 페녹사진의 분자구조



**Scheme 1.4** 전자 주개 터카바졸, 9,9-다이페닐 아자실린, 스파이로 아크리딘의 분자구조



**Scheme 1.5** N아릴 1,8-나프탈이미드의 유도체의 분자 구조

## 1.5 참고문헌

- 1 Y.Tao, K. Yuan, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang. *Advamced Materials* **2014**, 26, 7931-7958.
- 2 A. Endo, K. Sato, K. Yoshumura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Applied Physics Letters*, **2011**, 98, 083302
- 3 세화 편집부, *화학 대사전* **2001**
- 4 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature (London, U. K.)* **2012**, 49, 234-238.
- 5 P. Santos, J. J. Ward, P. Data, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, F. B. Dias, A. P. Monkman. *Journal of Material Chemistry C* **2016**, 4, 3815-3824.
- 6 Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, C. Adachi, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 14076-14079.
- 7 Y. Kitamoto, T. Namikawa, D. Ikemizu, Y. Miyata, T. Suzuki, H. Kita, T. Sato, S. Oi, i, *Journal of Material Chemistry C* **2016**, 3, 9122-9130.
- 8 Y. Shiu, Y. Cheng, W. Tsai, C. Wu, C. Chao, C. Lu, Y. Chi, Y. Chen, S. Liu, P. Chou, *Angew. Chem. Int. Ed..* **2016**, 55, 3017-3021.
- 9 S. Feuillastre, M. Pauton, L. Gao, A. Desmarchelier, A. J. Riives, D. Prim,D. Tondelier, B. Geffroy, G. Muller, G. Clavier, G. Pieters, *Journal of American Chemical Society*, **2016**, 138, 3990-3993
- 10 Y.J. Cho, S. K. Jeon, S. S. Lee, E. Yu, J. Y. Lee, *Chemistry of*

- Materials*, **2016**, 28, 5400-5405
- 11 F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Advanced Materials* **2013**, 25, 3707-3724.
  - 12 H. Kaji , H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa , F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata,C. Adachi, *Nature Communications*,**2015**, 6, 8476
  - 13 S. Nagl, C. Baleizao, S. M. Borisov, M. Schaferling, M. N. Berberan-Santos, and O. S. Wolfbeis, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, 46, 2317-2319
  - 14 X. Xiong, F. Song\*, J. Wang, Y. Zhang, Y. Xue, L. Sun, N. Jiang, P. Gao, L. Tian, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136 , 9590–9597
  - 15 P. Rajamalli, N. Senthilkumar, P. Gandeepan, P. Huang, M. Huang,C. Ren-Wu, C. Yang<sup>‡</sup>, M. Chiu, L. Chu<sup>†</sup>, H. Lin, C. Cheng *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 628–634
  - 16 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson & S. R. Forrest, *Nature*, **1998**, 395, 151-154
  - 17 F. B. V. Sivasubramaniam, S. Hanning, H. P. Loeb, V. van Elsbergen, H. Boerner, U. Scherf and M. Kreyenschmidt, *J. Fluorine Chem.* **2009**, 130.
  - 18 A. H. a. B. K. n. S. Schmidbauer, *Adv. Mater.* **2013**, 25.
  - 19 J. Kido, Y. Iizumi, *Applied Physics Letters* **1998**, 73, 2721-2723
  - 20 A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, and C.

- Adachi, *Advanced Materials*. **2009**, 21, 4802–4806
- 21 Q Zhang, B Li, S Huang, H Nomura, H Tanaka, C Adachi, *Nature Photonics*, **2014**, 8, 326-332
- 22 J. Li, T. Nakagawa, J. MacDonald, Q. Zhang, H. Nomura, H. Miyazaki, C. Adachi, *Advanced Materials*. **2013**, 25, 3319–3323
- 23 S. Y. Lee, T. Yasuda, Y. S. Yang, Q. Zhang, C. Adachi, *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53, 6402 –6406
- 24 H. Takana, K. Shizu, H. Miyazaki, C. Adachi, *Chemical Communication*, **2012**, 48, 11392-11394
- 25 H.Wang, L. Xie, Q. Peng, L. Meng, Y. Meng, Y. Yi, P. Wang, *Advanced Materials*, **2014**, 26, 5198-5204
- 26 박종진, 윤웅찬, 강상욱, 광화학의 이해, **2011**
- 27 S. Banerjee, E. B. Veale, C. M. Phelan, S. A. Murphy, G. M. Tocci, L. J. Gillespie, D. O. Frimannsson, J. M. Kelly\* and T. Gunnlaugsson *Chemical Society Review*, **2013**, 42, 1601-1618
- 28 R. M. Duke, E. B. Veale, F. M. Pfeffer, P. E. Kruger, T. Gunnlaugsson, *Chemical Society Review*, **2010**, 39, 3936–3953
- 29 O. K. Kwon, M. A. Uddin, J. H. Park, S. K. Park, T. L. Nguyen, H. Y. Woo, and S. Y. Park, *Advanced Materials*, **2016**, 28, 910-916
- 30 Y. Liang, Z. Chen, Y. Jing, Y. Rong, A. Facchetti, Y Yao, *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, 137, 4956–4959
- 31 N. Zhou, A. S. Dudnik, T. I. N. G. Li, E. F. Manley, T. J. Aldrich, P. Guo, H. Liao, Z. Chen, L. X. Chen, R. P. H. Chang, A. Facchetti, M. O. de la Cruz, T. J. Marks, *Journal of the American Chemical*

- Society*, **2016**, 138, 1240–1251
- 32 V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and Photophysics Concepts, Research, Applications*, **2014**, p69.
- 33 A. Demeter, T. Berces, L. Boczok, V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100, 2001-2011.
- 34 T. Gerbich, H. Schmitt, I. Fischer, R. Mintrich, J. Petersen, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2016**, 120, 2089-2095
- 35 V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanui, L. Biczok, A. Demeter, T. Berces, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, **1994**, 90, 411-421
- 36 B. Ventura, A. Bertocco, D. Braga, L. Catalano, S. d'Agostino, F. Grepioni, P. Taddei, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 118, 18646-18658
- 37 H. Chen, X. Yao, X. Ma, H. Tian, *Advanced Optical Materials*, **2016**, 4, 1397-1401
- 38 X. Zheng, Q. Peng, J. Lin, Y. Wang, J. Zhou, Y. Jiao, Y. Bai, Y. Huang, F. Li, X. Liu, X. Pu, Z. Lu, *Journal of Materials Chemistry C*, **2015**, 3, 6970-6978
- 39 J. Zhou, P. Chen, X. Wang, Y. Wang, Y. Wang, Z. Lu, *Chemical Communication*, **2014**, 50, 7586-7589
- 40 M. E. Jang, T. Yasda, J. Lee, S. Y. Lee, C. Adachi, *Chemistry Letters*, **2015**, 44, 1248-1250.
- 41 W. Youxiong, R. Hongyang, W. Yifang, W. Bingxi, *Acta Chimica Sinica*, **2015**, 73, 53-59

## Chapter 2. 다양한 전자 주개와의 조합을 통한 분자간 전하이동 발광체와 열 활성화 지연형광의 구현

### 2.1 도입

1,8-나프탈이미드의 카보닐기에 의해 강한 전자 받개 특성을 가지는 것과 더불어 단일항에서 삼중항으로의 계간교차가 용이하게 일어나는 특징을 가지고 있다.<sup>1</sup> 따라서 단일항 준위로 여기된 전자가 형광을 통하여 기저 상태로 복사 전이를 하는 것이 아닌 삼중항 준위로 이동하여 인광 혹은 비복사 전이를 통하여 기저 상태로 돌아가게 된다. 하지만 이 나프탈이미드의 삼중항 여기자를 이용하는 상온 인광체의 발광 효율은 매우 낮아 고 효율의 유기 발광 다이오드에 이용이 어렵고, 낮은 삼중항 에너지 준위로 인하여 삼중항-삼중항 소멸을 활용하는 발광체 및 호스트 물질이 보고가 되었지만 삼중항-삼중항 소멸을 통해서만 전기발광으로 생성된 모든 삼중항 여기자를 발광에 활용할 수 없다는 단점이 있다.<sup>23</sup>

이와 더불어 나프탈이미드의 강한 전자 받개 특성으로 인하여 나프탈렌에 다른 여러 전자 주개 특성의 작용기 혹은 분자 구조로 치환을 한 분자에서 전자가 여기 될 때, 그 전자는 전자 주개에서

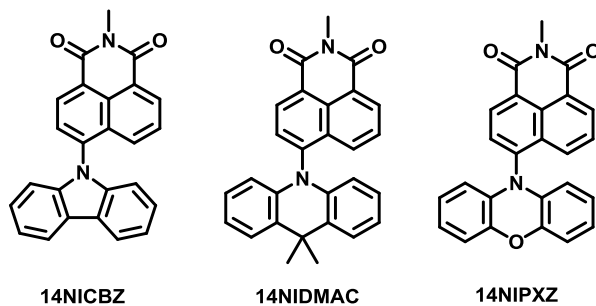
전자 받개쪽인 나프탈이미드로 이동하는, 즉 분자 내 전하이동 (ICT)을 통하여 여기된다. 따라서 이 ICT에 의한 새로운 에너지 준위가 형성이 되고, 이는 원래 전자 주개 혹은 전자 받개의 국부적 여기 상태 (locally excited state)보다 그 준위가 낮다.<sup>4</sup>

따라서 이 연구에서는 1,8-나프탈이미드의 4번 탄소 위치에 입체 장애를 줄 수 있는 전자 주개 구조인 아릴 아민계열 구조로 치환을 하여 새로운 ICT 단일항 에너지 준위를 만들고, 전자 주개의 세기를 조절하여 삼중항 여기자가 상온에서 역 계간교차가 쉽게 일어나도록 유도하여 열 활성 지연 형광을 구현하였다.<sup>5,6</sup> 여기서 이 전자 주개를 카바졸(carbazole), 9,9-다이메틸 아크리딘(9,9-dimethyl arcridine), 페녹사진(phenoxazine)을 도입하여 전자 주개 세기에 따라 단일항의 ICT 에너지 준위를 조절하였다. 이 전자 주개의 세기는 직접적인 이온화 에너지의 측정 혹은 전자 받개 물질과의 charge transfer complex를 만들어 측정한 이온화 에너지의 값으로 알 수 있는데, 카바졸의 이온화 에너지는 7.68 eV, 아크리딘의 이온화 에너지는 7.33 eV로 알려져 있으며<sup>7</sup>, 페녹사진과 테트라사이아노 벤젠으로 만든 charge transfer complex는 6.98 eV이며 아크리딘과 테트라사이아노벤젠으로 만든 charge transfer complex의 이온화 에너지는 7.08 eV로<sup>8</sup> 아크리딘 전자 주개 세기보다 페녹사진의 전자 주개 세기가 강하다는 점과 카바졸의 전자 주개 세기는 아크리딘의 전자 주개 세기보다 약하다는 것을 알 수 있다.<sup>9</sup> 합성된 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 분자구조는 다음의 **Scheme 2.1**에 표시하였다.

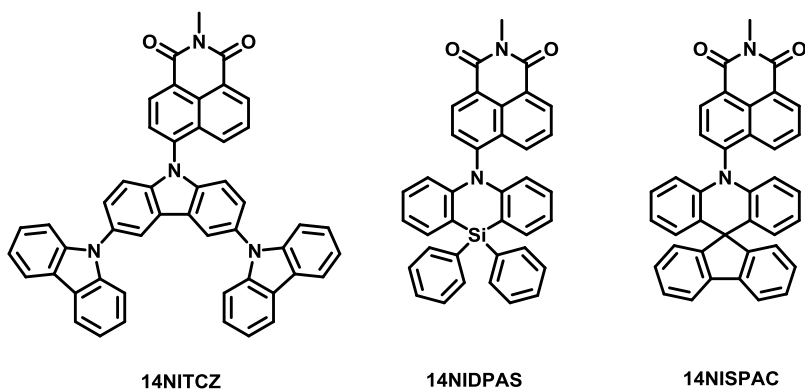
이와 더불어 1,8-나프탈이미드에 개질된 전자 주개로써 카바졸의 3번, 6번 탄소에 카바졸을 연결하여 덴드리머와 비슷하게 하여 전자

받개의 HOMO의 전자 밀도 분포를 강화한 터카바졸<sup>10</sup>, 9,9-다이페닐 아크리딘의 9번 탄소를 규소로 치환하여 전자 밀도를 조절하여 ICT의 에너지 준위를 변화시킨 9,9-다이페닐 아자실린(9,9-diphenyl azasiline)<sup>11</sup>, 9,9-다이메틸 아크리딘 대신에 스파이로 플루오렌을 치환함으로써 분자의 진동 운동을 줄여 분자의 rigidity를 강하게 하여 발광 효율을 향상시킨 스파이로 아크리딘(spiroacridine)<sup>12</sup>을 치환한 분자를 합성하였다. 합성된 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 분자구조를 다음의 **Scheme 2.2**에 표시하였다. 이 합성된 분자들을 가지고 광 물리적 특성을 확인하면서 앞서 합성한 14NICBZ, 14NIDMAC와 다른 차이점들을 분석하였다.





**Scheme 2.1** 전자 주개의 세기를 조절한 1,8-나프탈이미드 기반의 14NICBZ 14NIDMAC 14NIPXZ의 분자구조



**Scheme 2.2** 전자 주개를 개질한 1,8-나프탈이미드 기반의 14NITCZ 14NIDPAS 14NISPAC의 분자구조

## 2.2 실험

### 2.2.1 합성

설계된 분자들의 합성과정을 **Scheme 2.3**, **Scheme 2.4**와 **Scheme 2.5**에 표시하였다. 상업적으로 이용 가능한 시약은 Sigma-Aldrich, Acros Organics, Alfa Aesar와 TCI Chemicals를 통해 구매하였다. 구매한 시약은 따로 정제 과정을 거치지 않고 바로 이용하였다. 반응에 사용한 초자와 교반자석은 오븐에서 충분히 건조시킨 후 사용하였으며 반응진행상황은 박막크로마토그래피 (TLC)를 통해 확인하였다. TLC에서 이동하는 이동상의 위치는 UV램프의 254 nm와 365nm 빛을 이용해 확인하였다. 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 물질을 분리하였으며 실리카겔 60G (입자의 크기: 0.015~0.040 mm) 를 고정상으로 사용하였다. 반응의 중간체는 Bruker AVANCE-300 <sup>1</sup>H-NMR spectrometer을 통하여 확인하였고, 최종물질은 300MHz <sup>1</sup>H-NMR, CHNS 원소분석기(elemental analysis)와 유도 결합 플라즈마 질량 분석(inductively coupled plasma mass spectrometry)을 통하여 최종 확인하였다.

#### 4-Bromo-2-methyl-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione(1)의 합성

50 ml 둥근바닥 플라스크에 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (2 g, 7.22 mmol)을 에탄올 30ml에 첨가하여 50 °C로 가열 환류를 30분 진행하였다. 그 후 methylamine(236 mg, 7.94 mmol)을 둥근바닥플라스크에 첨가한 후 65 °C로 4 시간동안 가열환류를 진행하였다. 그 후 생성된 침전물을 걸러내고, 에탄올로 세척하여 진공 오븐에 건조하여 **1**을 얻었다..

흰색 고체, 수율: 1.98 g (94%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.66 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 8.57 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.42 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.86 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 3.56 (s, 3H).

#### Methyl 2-(phenylamino) benzoate (2) 의 합성

250 ml 둥근바닥 플라스크에 N-phenyl anthranilic acid (4.0 g, 20 mmol)를 60 ml의 아세톤에 첨가한 , dimethyl sulphate (4.0 g, 30 mmol)와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.76 g, 20 mmol)을 넣고 2 시간동안 가열환류를 진행하였다. 그 후 상온으로 냉각시킨 후 혼합물을 얼음물에 붓고, 유기물을 dichloromethane을 통해 추출하였다. 이를 anhydrous MgSO<sub>4</sub>를 통해 여분의 물을 제거하였다. 감압증류를 통하여 용매를 제거한 후, silica gel을 고정상으로, EtOAc와 n-hexane 1:4 비율로 혼합한 용액을 이동상으로 하여 컬럼 크로마토그래피를 진행하였고, 이를 통해 **2**를 얻었다.

노란색 액체, Yield: 3.2 g (74%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  8.48 (s, 1H), 7.10 – 7.30 (m, 5H), 6.97 (d,  $J$  = 8.1 Hz 2H), 6.79 (m, 2H), 5.77 (s, 1H), 1.51 (s, 6H).

### 2-(2-(Phenylamino)phenyl)propan-2-ol (3)의 합성

100 ml 둥근바닥 플라스크를 감압과 아르곤 주입을 통해 아르곤 환경을 만들어 준 후, methyl 2-(phenylamino)benzoate (3.2 g, 14.1 mmol)를 anhydrous THF (30 mL)와 함께 넣어 -78 °C에서 30분 동안 교반하였다. 그 후 3.0M solution of methyllithium in diethoxymethane (9.4 ml, 28.2 mmol)을 천천히 넣어주었고, 다시 30분동안 -78 °C에서 교반한 후, 상온에서 1 시간동안 교반하였다. 혼합물을 물과 EtOAc를 통하여 분리 추출을 한 후, 유기층에  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 이용하여 여분의 물을 제거하고, 감압증류를 통해 용매를 제거하였다. EtOAc와 n-hexane 1:4 비율로 혼합한 용액을 이동상으로 하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 진행하였고, 이를 통해 **3**을 얻었다.

노란색 액체, Yield: 3.0 g (93%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  10.01 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H), 8.81 (dd,  $J$  = 8.3, 1.8 Hz, 2H), 8.76 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H).

### 9,9-Dimethyl-10H-acridine (4)의 합성

100 ml 둥근바닥 플라스크에 2-(2-(phenylamino)phenyl)propan-2-ol (3.0 g, 13.2 mmol)을 85.0% phosphoric acid (15 ml)와 함께 첨가하여 35 °C 에서 2 시간동안 교반하였다. 이후 혼합물을 얼음물에 부어

침전물의 생성을 확인한 후, 이를 걸러내어 물로 세척한 후, 받아낸 침전물을 60 °C 진공오븐에 건조하여 **4**를 얻었다.

흰색 고체, Yield: 2.6 g (94%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.36 (d, J = 7.59 Hz, 2H), 7.07 (t, J = 7.41 Hz, 2H), 6.91 (t, J = 7.62 Hz, 2H), 6.13(s, 1H).

### **6-(9H-Carbazol-9-yl)-2-methyl-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione(14NICBZ)의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크를 감압과 아르곤 치환을 통하여 플라스크 안의 기체를 아르곤으로 치환한 후, **1** (500 mg, 1.7 mmol), carbazole (350 mg, 2.1 mmol), sodium tert-butoxide (330 mg, 3.4 mmol), Bis(tri-*tert*-butylphosphine)palladium(0) (88 mg, 0.17 mmol)을 넣고 anhydrous toluene 20 ml를 넣어 100 °C로 가열환류를 12 시간동안 진행하였다. 혼합물을 물과 dichloromethane을 이용하여 유기층을 분리한후, 유기층의 잔존하는 물을 anhydrous MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 제거하였다. 그 후 용매를 제거한 후, 남은 물질을 EtOAc와 n-hexane을 1:5의 비율로 silica gel 컬럼 크로마토 그래피를 진행하고 분리해낸 물질을 dichloromethane과 methanol을 이용하여 재결정하여 화합물을 얻었다.

노란색 고체, Yield: 270 mg (42%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.77(d, J = 8.13 Hz, 1H), 8.67(d, J = 8.55 Hz, 2H), 7.91(d, J = 7.74 Hz, 1H), 7.82(d, J = 8.49 Hz, 1H), 7.63(t, J = 7.89 Hz, 1H), 7.36(m, 4H), 7.01(d, J = 8.52 Hz, 2H), 3.64(s, 3H) , Elem, Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 79.77; H, 4.28; N, 7.44; O, 8.50 found C, 80.76; H, 4.56; N, 6.91, HRMS(FAB, m/z) : Calcd for

C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 377.13 found 377.12

**6-(9,9-Dimethylacridin-10(9H)-yl)-2-methyl-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione (14NIDMAC)의 합성**

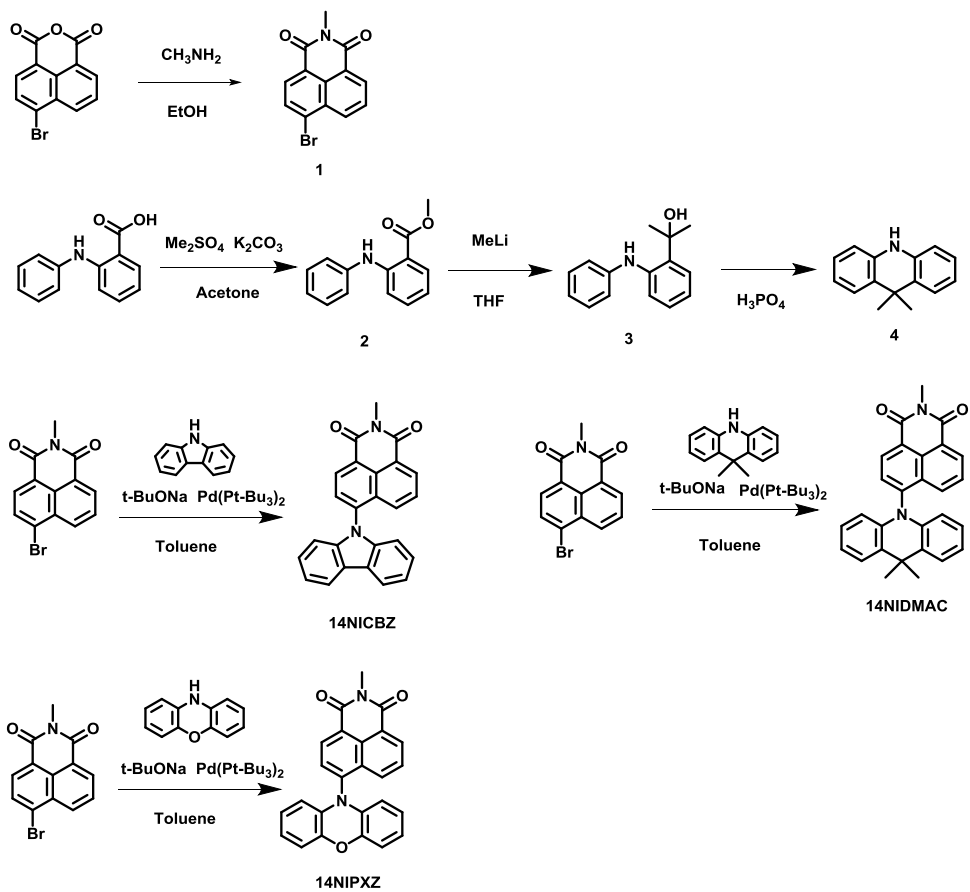
100 ml 둥근바닥 플라스크를 감압과 아르곤 치환을 통하여 플라스크 안의 기체를 아르곤으로 치환한 후, **1** (700 mg, 2.4 mmol), 9,9-dimethyl arcridine (화합물 5, 600 mg, 2.9 mmol), sodium tert-butoxide (460 mg, 4.8 mmol), Bis(tri-*tert*-butylphosphine)palladium(0) (86 mg, 0.17 mmol)을 넣고 anhydrous toluene 25 ml를 넣어 100 °C로 가열 환류를 14 시간 동안 진행하였다. 혼합물을 물과 dichloromethane을 이용하여 유기층을 분리한후, 유기층의 잔존하는 물을 anhydrous MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 제거하였다. 그 후 용매를 제거한 후, 남은 물질을 EtOAc와 n-hexane을 1:5의 비율로 silica gel 컬럼 크로마토 그래피를 진행하고 분리해낸 물질을 dichloromethane과 methanol을 이용하여 재결정하여 화합물을 얻었다.

주황색 고체, Yield: 420 mg (44%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHCl<sub>3</sub>) δ 8.82 (d, J = 7.68 Hz, 1H), 8.64 (d, J = 6.75 Hz, 1H), 8.03 (d, J = 7.86 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 7.68 Hz, 1H), 7.64 (t, J = 8.25 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 6.54 Hz, 2H), 6.95 (t, J = 7.41 Hz, 2H), 6.86 (d, J = 7.68 Hz, 2H), 5.92 (d, J = 8.19 Hz, 2H), 3.63 (s, 1H), 1.77 (d, J = 23.8 Hz, 6H), Elem, Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 80.36; H, 5.30; N, 6.69; O, 7.65 found C, 81.44; H, 5.53; N, 6.27, HRMS(FAB, m/z) : Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 419.18 found 419.18

**2-methyl-6-(10H-phenoxazin-10-yl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione (14NIPXZ)의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크를 감압과 아르곤 치환을 통하여 플라스크 안의 기체를 아르곤으로 치환한 후, **1** (1.2 g, 5.2 mmol), phenoxazine (1 g, 5.7 mmol), sodium tert-butoxide (990 mg, 10.4 mmol), Bis(tri-*tert*-butylphosphine)palladium(0) (184 mg, 0.36 mmol)을 넣고 anhydrous toluene 50 ml를 넣어 100 °C로 가열환류를 14 시간 동안 진행하였다. 혼합물을 물과 dichloromethane을 이용하여 유기층을 분리한 후, 유기층의 잔존하는 물을 anhydrous MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 제거하였다. 그 후 용매를 제거한 후, 남은 물질을 EtOAc와 n-hexane을 1:4 비율로 혼합한 용액을 이동상으로 하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 진행하고 분리해낸 물질을 dichloromethane과 methanol을 이용하여 재결정하여 화합물을 얻었다.

빨간색 고체, Yield: 710 mg (41%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.79 (d, J = 7.11 Hz, 1H), 8.66 (d, J = 7.23 Hz, 1H), 8.43 (d, J = 8.46 Hz, 1H), 7.84 (d, J = 7.23 Hz, 1H), 7.75 (t, J = 8.25 Hz, 1H), 6.78 (d, J = 7.92 Hz, 2H), 6.70 (t, J = 7.86 Hz, 2H), 6.52 (t, J = 7.62 Hz, 2H), 5.67 (d, J = 7.98 Hz, 2H), 3.61 (s, 3H), Elem, Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, 76.52; H, 4.11; N, 7.14; O, 12.23 found C, 77.45; H, 4.20; N, 6.31, HRMS(FAB, m/z) : Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 392.12 found 392.11



**Scheme 2.3** 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 합성



### 3,6-Diiodo-9-tosyl-9H-carbazole (5) 의 합성

250 ml 둥근바닥 플라스크에 3,6-diiodo-9H-carbazole (22 g, 53 mmol), KOH (3.6 g 64 mmol), para-toluenesulfonyl chloride(11 g, 58 mmol)을 150 ml acetone에 녹인 후, 14 시간 동안 가열환류를 진행하였다. 그 후 혼합물을 물에 부어 침전물을 받아내고, 그 침전물을 메탄올로 재결정하였다. 그리하여 **5**를 얻었다.

노란색 고체, Yield: 21 g (68%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.17 (s, 2H), 8.06 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.76 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.63 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.19 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 2.29 (s, 3H).

### 9'-Tosyl-9'H-9,3':6',9''-tercarbazole (6) 의 합성

100 ml 둥근바닥 플라스크 안을 아르곤으로 치환한 후, 3,6-diiodo-9-tosyl-9H-carbazole (21 g, 37 mmol), carbazole(15 g 88 mmol), copper(I) oxide (31 g, 176 mmol)을 56 ml dimethylacetamide에 녹인 후, 170 °C에서 14 시간 동안 가열환류를 진행하였다. 그 후 혼합물을 methanol에 부어 침전물을 받아내고, dichloromethane을 이동상으로 하여 silica gel 칼럼 크로마토그래피를 진행하고, 다시 methanol에 재결정을 진행하여 **6**을 얻었다.

노란색 고체, Yield: 15 g (68%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  8.66 (s, 2H), 8.56 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H), 8.24 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 4H), 8.01 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.85 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H), 7.35 – 7.50 (m, 5H), 7.20 – 7.30 (m, 2H), 2.31 (s, 3H).

### **9'H-9,3':6',9''-tercarbazole (7) 의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크에 9'-tosyl-9'H-9,3':6',9''-tercarbazole (1 g, 1.5 mmol), KOH (0.86 g 15 mmol)을 물 2 ml와 tetrahydrofuran 20 ml의 혼합 용액에 넣어, 70 °C에서 6시간 동안 가열환류를 진행하였다. 그 후 혼합물을 methanol에 부어 침전물을 받아내고, 이를 chloroform과 n-hexane에 재결정을 진행하여 7을 얻었다.

노란색 고체, Yield: 520mg (68%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  11.90 (s, 1H), 8.5 (s, 2H), 8.23 (d,  $J$  = 7.65 Hz, 4H), 7.83 (d,  $J$  = 8.49 Hz, 2H), 7.59 (d,  $J$  = 8.62 Hz, 2H), 7.24 – 7.44(m, 12H).

### **Bis(2-bromophenyl)amine (8) 의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크에, 2-bromoaniline (2 g, 11.6 mmol), 1-bromo-2-iodobenzene(4 g 14 mmol), sodium-tert-butoxide(2.2 g, 23 mmol)을 toluene 20 ml에 녹여 교반하였다. 그후  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (530 mg, 0.58 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  (850 mg, 1.16 mmol)을 넣고 100 °C에서 가열환류를 진행하였다. 혼합물을 dichloromethane을 이용하여 유기물을 추출한 후  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 이용하여 잔류 물을 제거하였고, 이를 회전증발기를 통해 용매를 제거 한 후, n-hexane을 이동상으로 하여 silica gel 컬럼

크로마토그래피를 진행하였고, 용매를 제거한 후 진공 건조를 통해 **8**을 얻었다.

무색 액체, Yield: 2.2g (58%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.56 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.19 – 7.30 (m, 6H), 6.84 (t,  $J$  = 4.8 Hz, 2H), 6.44(s, 1H).

### **2-Bromo-N-(2-bromophenyl)-N-(4-methoxyphenyl)aniline (9) 의 합성**

50 ml 둥근바닥 플라스크에, bis(2-bromophenyl)amine (2 g, 6.1 mmol), NaH (180 mg 7.4 mmol)을 N,N-dimethylformamide 20 ml에 넣고 상온에서 30 분 동안 교반하였다. 그 후 1-(chloromethyl)-4-methoxybenzene(1.06 g, 6.8 mmol)을 넣고 상온에서 14 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 물에 부어 생기는 침전물을 받아내어 dichloromethane과 물을 이용하여 유기물을 추출한 후  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 이용하여 잔류 물을 제거하였고, 이를 회전증발기를 통해 용매를 제거 한 후, dichloromethane을 이동상으로 하여 silica gel 칼럼 크로마토그래피를 진행하였다. 용매를 제거한 후 methanol에 재침전을 진행하여 **9**를 얻었다.

흰색 고체, Yield: 2g (58%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.54 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 7.41 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.15 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 6.88 – 6.96 (m, 4H), 6.77 – 6.81 (m, 2H), 4.76 (s, 2H), 3.74 (s, 3H).

### **5-(4-Methoxyphenyl)-10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline (10) 의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크를 아르곤 환경으로 만든 후, 2-bromo-N-(2-bromophenyl)-N-(4-methoxyphenyl)aniline (900 mg, 2 mmol)와 diethyl ether 25 ml를 넣고 0 °C에서 30 분 동안 교반하였다. 그 후 n-butyllithium 2.5 M in n-hexane (4.8 mmol)을 천천히 넣어주고 다시 0 °C에서 30 분 동안 교반하였다. Dichlorodiphenylsilane (610 mg 2.4 mmol)을 넣은 후 상온에서 4 시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후 물과 EtOAc 이용하여 유기물을 추출한 후 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 잔류 물을 제거하였고, 이를 회전증발기를 통해 용매를 제거 한 후, EtOAc와 n-hexane을 1:7비율로 한 용액을 이동상으로 하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 진행하였다. 용매를 제거한 후 methanol에 재침전을 진행하여 **10**을 얻었다.

흰색 고체, Yield: 700mg (74%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO) δ 7.49 – 7.36 (m, 12H), 7.35 (t, J = 8.7 Hz, 2H), 7.06 – 6.95 (m, 6H), 6.81 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 3.71 (s, 2H), 3.32 (s, 3H).

### **10,10-Diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline (11) 의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크에 5-(4-methoxyphenyl)-10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline (700 mg, 1.5 mmol)과 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone (370 mg 1.64 mmol)을 toluene 8 ml, 물 1 ml에 넣고 80 °C에서 14 시간 동안 가열환류를 진행하였다. 반응을 종결시킨 후, 물과 EtOAc를 이용하여 유기물을 추출한 후 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 남아있는 물을 제거한 후, 회전증발기를 통해 용매를 제거하였다. EtOAc와 n-hexane을 1:7 비율로 한 용액을 이동상으로

하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 진행하였다. 용매를 제거한 후 dichloromethane과 methanol을 이용하여 재결정을 진행하여 **11**을 얻었다.

노란색 고체, Yield: 180 mg (34%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  9.41 (s, 1H), 7.29 – 7.50 (m, 14H), 7.07 (d,  $J$  = 8.1, 2H), 6.88 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H).

### **2-Bromo-N-phenylaniline (12) 의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크에 2-bromoaniline (2 g, 11.6 mmol), cyclohexanone (1.5 g 15.3 mmol), para-toluenesulfonyl acid (220 mg, 1.16 mmol)과 iodine (1.5 g 5.8 mmol)을 dimethylsulfoxide 23 ml를 넣고, 90 °C에서 4 시간 동안 가열환류를 진행하였다. 반응을 종결시킨 후, 혼합물을 sodium thiosulfate 수용액에 부어 iodine을 제거한 후, 물과 dichloromethane으로 유기물을 추출한다. 그 후  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 남아있는 물을 제거한 후, 회전증발기를 통해 용매를 제거하였다. EtOAc와 n-hexane을 1:10비율로 한 용액을 이동상으로 하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 진행하여 **12**를 얻었다.

무색 액체, Yield: 1.8 g (62%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.50 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 7. 7.29 (d,  $J$  = 7.8, 2H), 7.23 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 7.20 – 7.12 (m, 3H), 7.02 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 6.73 (t,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 6.08 (s, 1H).

### **10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] (13) 의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크를 아르곤 환경으로 만들어준 후, 2-

bromo-N-phenylaniline (1.8 g, 7.4 mmol)을 anhydrous tetrahydrofuran 30 ml를 넣고 -78 °C에서 30 분 동안 교반한다. 그 후 n-butyllithium 2.5 M in n-hexane (14.8 mmol)을 넣고 -78 °C에서 교반하였다. 30 분이 지난 후, 9-fluorenone (1.5 g, 8.1 mmol)을 넣고 상온에서 3 시간 동안 교반하였다. 반응을 종결시킨 후, 물과 chloroform을 이용하여 유기층을 추출한 후, MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 남아있는 물을 제거하고 회전증발기를 통해 용매를 제거하였다. 남은 물질을 250 ml 둥근바닥 플라스크에 chloroform 100 ml와 함께 넣은 후, methanesulfonyl acid (700 mg, 7.4 mmol)을 넣고 4 시간 동안 가열환류한다. 그 후 반응물을 물과 chloroform을 이용하여 유기층을 추출한 후, MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 남아있는 물을 제거하고 회전증발기를 통해 용매를 제거하였다. Chloroform과 n-hexane을 1:2 비율로 한 용액을 이동상으로 하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 진행하여 **13**을 얻었다.

노란색 고체, Yield: 800 mg (33%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO) δ 7.75 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.34 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.07 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 6.80 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 6.58 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 6.34 (d, J = 8.4 Hz, 3H).

#### **6-(9'H-[9,3':6',9''-tercarbazol]-9'-yl)-2-methyl-1H-benzo[d,e]isoquinoline-1,3(2H)-dione (14NITCZ)의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크를 감압과 아르곤 치환을 통하여 플라스크 안의 기체를 아르곤으로 치환한 후, **1** (150 mg, 0.52 mmol), tercarbazole (**7**, 300 mg, 0.62 mmol), sodium tert-butoxide (100 mg, 1.04 mmol), Bis(tri-*tert*-butylphosphine)palladium(0) (30 mg, 0.052 mmol)을 넣고

anhydrous toluene 7 ml를 넣어 100 °C로 가열환류를 14 시간 동안 진행하였다. 혼합물을 물과 dichloromethane을 이용하여 유기층을 분리한후, 유기층의 잔존하는 물을 anhydrous MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 제거하였다. 그 후 용매를 제거한 후, 남은 물질을 EtOAc와 n-hexane을 1:4 비율로 혼합한 용액을 이동상으로 하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 진행하고 분리해낸 물질을 dichloromethane과 methanol을 이용하여 재결정하여 화합물을 얻었다.

노란색 고체, Yield: 120 mg (33%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.90 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.77 (d, J = 6.9, 1.8 Hz, 1H), 8.36 (d, J = 8.4 Hz, 2H), , 8.20 – 8.04 (m, 6H), 7.82 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.37 – 7.43(m, 8H), 7.33 – 7.23 (m, 6H), 3.67 (s 3H), Elem, Anal. Calcd for C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C, 83.27; H, 4.28; N, 7.93; O, 4.53 found C, 82.95; H, 4.35; N, 7.21, HRMS(FAB, m/z) : Calcd for C<sub>49</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> : 707.24 found 707.24

**6-(10,10-Diphenyldibenzo[b,e][1,4]azasilin-5(10H)-yl)-2-methyl-1H-benzo[d,e]isoquinoline-1,3(2H)-dione (14NIDPAS)의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크를 감압과 아르곤 치환을 통하여 플라스크 안의 기체를 아르곤으로 치환한 후, **1** (135 mg, 0.47 mmol), diphenyl azasiline (**11**, 180 mg 0.52 mmol), sodium tert-butoxide (90 mg, 0.94 mmol), Bis(tri-*tert*-butylphosphine)palladium(0) (17 mg, 0.032 mmol)을 넣고 anhydrous toluene 5 ml를 넣어 100 °C로 가열 환류를 14 시간 동안 진행하였다. 혼합물을 물과 dichloromethane을 이용하여 유기층을 분리한 후, 유기층의 잔존하는 물을 anhydrous MgSO<sub>4</sub>를 이용하여

제거하였다. 그 후 용매를 회전증발기를 통해 제거한 후, 남은 물질을 EtOAc와 n-hexane을 1:4 비율로 혼합한 용액을 이동상으로 하여 silica gel 컬럼 크로마토 그래피를 진행하고 분리해낸 물질을 dichloromethane과 methanol을 이용하여 재결정하여 화합물을 얻었다.

노란색 고체, Yield: 150 mg (57 %).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  8.74 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 8.51 (d,  $J = 6.3$ , 1H), 7.98 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.77 – 7.43 (m, 14H), 7.14 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.00 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 6.16 (d,  $J = 9.3$  Hz, 2H), 3.46 (s, 3H), Elem, Anal. Calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ : C, 79.54; H, 4.69; N, 5.01; O, 5.73; Si, 5.03 found C, 80.88; H, 5.11; N, 4.23, HRMS(FAB,  $m/z$ ) : Calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$  : 559.18.24 found 559.18

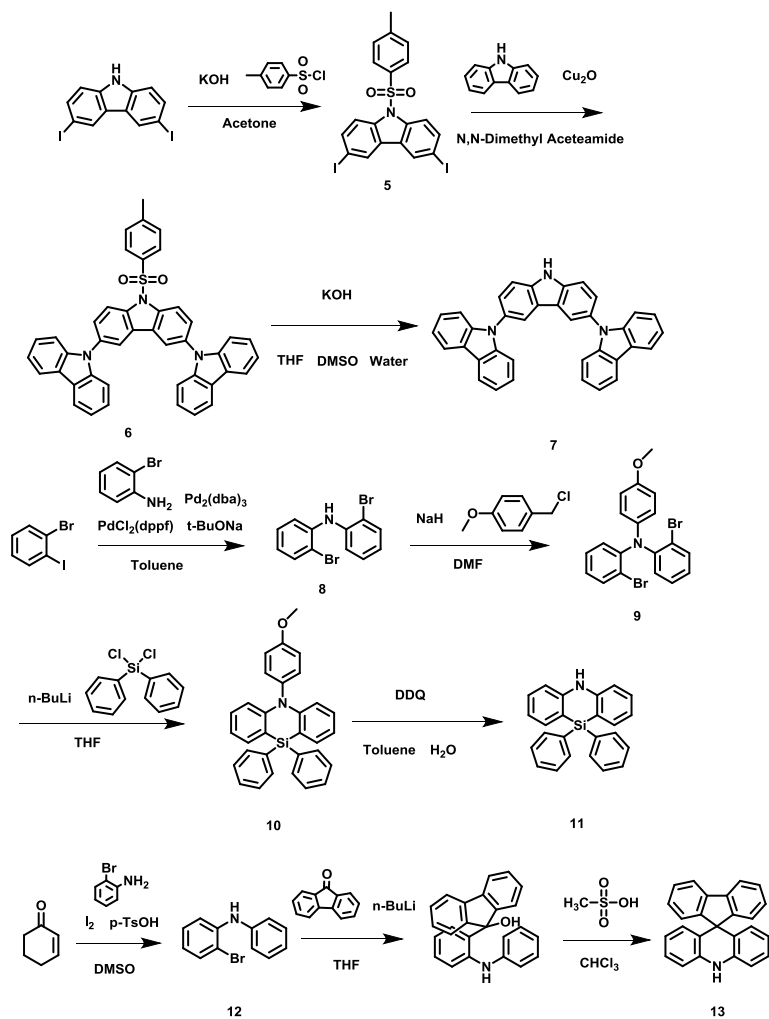
### **2-methyl-6-(10H-spiro[acridine-9,9'-fluoren]-10-yl)-1H-benzo[d,e]isoquinoline-1,3(2H)-dione (14NISPAC)의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크를 감압과 아르곤 치환을 통하여 플라스크 안의 기체를 아르곤으로 치환한 후, **1** (400 mg, 1.4 mmol), spiroarchridine (**13**, 525 mg 1.6 mmol), sodium tert-butoxide (265 mg, 2.8 mmol), Bis(tri-*tert*-butylphosphine)palladium(0) (50 mg, 0.1 mmol)을 넣고 anhydrous toluene 18 ml를 넣어 100 °C로 가열환류를 14 시간 동안 진행하였다. 혼합물을 물과 dichloromethane을 이용하여 유기층을 분리한후, 유기층의 잔존하는 물을 anhydrous  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 제거하였다. 그 후 용매를 회전증발기를 통해 제거한 후, 남은 물질을 EtOAc와 n-hexane을 1:4 비율로 혼합한 용액을 이동상으로 하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 진행하고 분리해낸 물질을

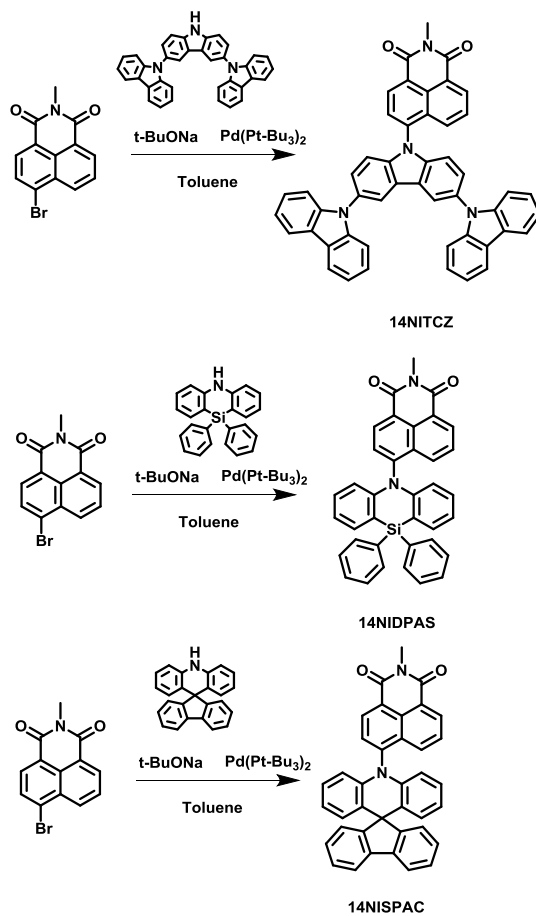


dichloromethane과 methanol을 이용하여 재결정하여 화합물을 얻었다.

주황색 고체, Yield: 145 mg (20%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.91 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 8.71 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 8.20 (d,  $J = 6.9$  Hz, 1H), 7.97 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.91 – 7.72 (m, 3H), 7.51 – 7.41 (m, 3H), 7.41 – 7.31 (m, 2H), 7.24 (t,  $J = 6.0$  Hz, 1H), 6.81 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 6.59 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 6.44 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 6.01 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 3.66 (s, 3H), Elem, Anal. Calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ : C, 84.42; H, 4.47; N, 5.18; O, 5.92 found C, 83.95; H, 5.25; N, 4.68, HRMS(FAB,  $m/z$ ) : Calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$  : 541.19. found 541.19.



**Scheme 2.4** 터카바줄, 9,9-다이페닐 아지실린, 스파이로 아크리딘의 합성



**Scheme 2.5** 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 합성

### 2.2.2 DFT 계산

안정화된 분자구조의 확인과 광-물리적 특성을 예측하고자 Density functional theory (DFT)를 통하여 최적화된 분자 구조를 계산하고, 이 구조를 기반으로 Time-dependent Density functional theory (TD-DFT)를 통해 여기 상태에서의 거동과 에너지 준위를 계산하였다. (basis set: B3LYP 6-31G d, p) 모든 계산은 chemdraw® 통해 만든 chm파일을 hyperchem을 이용하여 molecular mechanics와 semi-empirical 방법을 통해 분자구조를 최적화 하여 mol2파일을 만든 후, Gaussian 09 package를 통해 DFT 및 TD-DFT계산을 진행하였다.

### 2.2.3 광 물리적 특성 평가

흡광 스펙트럼은 Shimadzu UV-1650-PC를 사용하여 300 nm부터 700 nm까지 측정하였다. 발광 스펙트럼과 relative PLQY와 absolute PLQY는 PTI QuantaMaster 40 spectrofluorometer를 사용하여 측정하였다. 저온 발광 스펙트럼은 Jasco사의 FP-6500를 사용하였고, 액체질소를 사용하여 77K의 저온에서 인광모드를 사용하여 30 ms 이후의 발광을 측정하여 분자의 인광을 확인하였다. 분자들의 발광의 과정을 확인하기 위하여 진행한 time-correlated single photon counting (TCSPC) 실험은 PicoQuant사의 Picoharp 와 NanoHarp를 사용하여 측정하였고, 광원은 342 nm pulsed LED source를 사용하였다. photoluminescence decay의 관측에 필요한 time scale이 60  $\mu$ s보다 짧은 발광체들은 normal mode를 이용하였고 60  $\mu$ s 긴 발광체들은 long

lifetime의 decay의 세기를 강하게 하기 위하여 여러 개의 광자를 여기시키는 burst mode를 사용하였다.<sup>13</sup> 자료 분석은 PicoQuant Fluofit 소프트웨어를 사용 하였다.

## 2.3 결과 및 논의

### 2.3.1 밀도 범함수 이론 (DFT) 계산

설계된 1,8-나프탈이미드 기반의 분자들의 안정화된 구조확인과 HOMO와 LUMO에서의 전자 밀도, 광 물리적 특성을 예측하기 위해 DFT와 TD-DFT 계산을 진행하였다.

**Figure 2.1**에서 전자 주개의 세기에 따라 설계한 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 안정화된 구조와 프런티어 분자 궤도에서의 전자 밀도의 공간적 분포를 표시하였다. 이 분자들의 전자 받개와 전자 주개 사이의 dihedral angle이 각각 65.2 °, 88.6 °, 90 °로 매우 큰 값을 보여주었다. 이를 통해 전자 받개와 전자 주개 사이에 큰 입체 장애를 주어 공액구조를 생성하는데 방해가 되고, 따라서 HOMO의 전자 밀도와 LUMO의 전자 밀도가 분포되는 공간의 겹침이 작아질 것임을 예상할 수 있다. 이에 대한 뒷받침으로 계산을 통하여 구현한 전자 밀도 분포에서 HOMO와 LUMO의 분리가 이루어짐을 확인할 수 있다.<sup>14</sup>

안정화된 분자 구조를 통하여 진행한 TD-DFT계산을 통해서 세 분자들의 첫번째 단일항 전이(S1)에서의 에너지와 그 oscillator strength와 첫번째 삼중항 전이의 에너지를 예측하였다. 공통적으로 모두 첫번째 단일항 전이는 분자의 HOMO에서 LUMO로 전이이며, 그 oscillator strength가 매우 작음을 확인하였다. 이는 전자가 여기 될

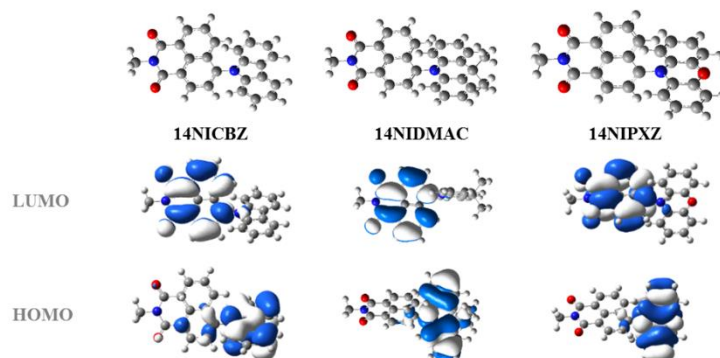
때, 분자 내 전자 주개에서 전자 받개로 넘어가서 생성되는 에너지 준위가 S1이 되는 것과 HOMO와 LUMO의 겹침과 관련된 oscillator strength값이 작다는 것을 통해 위의 분자들이 모두 분자 내 전하이동 발광 특성을 가질 것이라고 예측할 수 있다.<sup>15</sup> 또한 이 단일항의 에너지가 전자 주개 세기가 강해질수록 더 작아진다는 것을 보여주어 발광이 더 장파장으로 이동할 것으로 예측하였다. 그리고 계산된 첫번째 단일항의 에너지와 첫번째 삼중항의 에너지의 차이를 통하여  $\Delta E_{S-T}$ 를 계산하였다. 그리하여 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ 각각 0.35 eV, 0.01 eV, 0.01 eV가 나와 분자의 HOMO와 LUMO의 공간적 겹침이 작기 때문에 작은  $\Delta E_{S-T}$  값을 보여주었다. 계산된 분자의 oscillator strength, S1, T1의 에너지 준위와  $\Delta E_{S-T}$ 값을 **Table 2.1**에 정리 하였다.

이와 더불어 위의 전자 주개인 카바줄을 개질한 터카바줄, 9,9-다이메틸 아크리딘을 개질한 다이페일 아자실린과 스파이로 아크리딘을 전자 주개로 한 분자들에 대해서도 DFT 계산을 진행하였다. **Figure 2.2**에서 세 분자 모두 HOMO와 LUMO의 전자 밀도의 공간적 겹침이 매우 작음과 전자 주개와 전자 받개 사이의 dihedral angle이 각각 69.7 °, 88.7 °, 85.8 °로 앞서 서술한 분자들과 같이 큰 값을 가질 것임을 예측하였다. 특히 14NITCZ와 14NICBZ를 HOMO와 LUMO의 전자 밀도 분포를 살펴보았을 때, 비슷한 dihedral angle을 가짐에도 불구하고 그 공간적 겹침이 작음을 알 수 있다. 이는 이전에 Adachi 그룹에서의 보고와 같이 치환된 전자 받개가 카바줄에서 터카바줄로 바뀌면서 전자 주개의 HOMO의 전자 밀도 분포가 넓어져 그로 인하여 LUMO와의 공간적 분리가

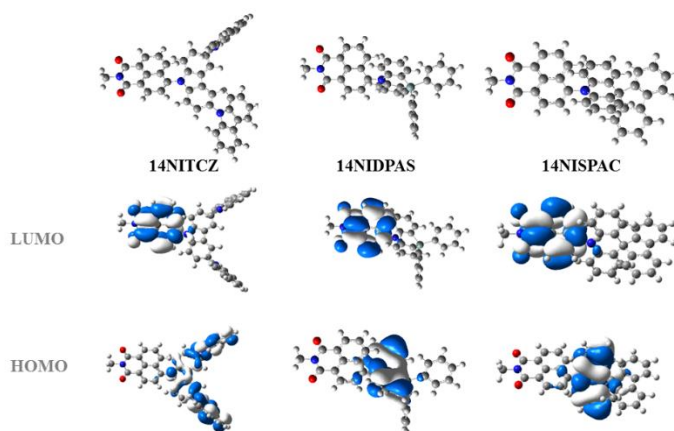
더 크게 일어난 것이라고 생각된다.<sup>16</sup> 또한 다이페닐 아자실린과 스파이로 아크리딘이 전자 주개로서 치환된 분자는 아릴아민 고리에 HOMO의 전자 밀도가 집중됨을 확인할 수 있었다. 이는 아릴 아민 고리의 9번 위치의 원자와 연결된 페닐기 혹은 플루오렌이 아릴 아민기와 거의 수직을 이루고 있어 공액 구조를 형성하기 어렵기 때문이라고 생각된다.<sup>17</sup>

TD-DFT를 통해 계산한 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 첫번째 여기 상태의 특성은 위의 14NICBZ와 14NIDMAC와 HOMO에서 LUMO로 이동하는 과정이고, 그 oscillator strength 값이 작음을 통해 ICT에 의한 발광 특성을 가질 것임을 예상할 수 있으며  $\Delta E_{S-T}$  값은 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC 각각 0.08 eV, 0.009 eV, 0.011 eV로 작은 값을 가졌다. **Table 2.2**에 각각의 oscillator strength와 S1, T1의 에너지와  $\Delta E_{S-T}$  값을 정리하였다.





**Figure 2.1** 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 안정화된 분자 구조와 HOMO, LUMO의 전자 밀도 분포



**Figure 2.2** 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 안정화된 분자 구조와 HOMO, LUMO의 전자 밀도의 분포

**Table 2.1** 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 DTF를 통하여 계산된 특성

	14NICBZ	14NIDMAC	14NIPXZ
<b>Dihedral angle<sup>a)</sup></b>	65.2 °	88.6 °	90 °
<b>Oscillator strength<sup>b)</sup></b>	0.0528	0.0001	0.0001
<b>S1<sup>c)</sup></b>	2.53 eV	1.97 eV	1.69 eV
<b>T1<sup>c)</sup></b>	2.18 eV	1.96 eV	1.68 eV
<b><math>\Delta E_{S-T}</math><sup>c)</sup></b>	0.35 eV	0.01 eV	0.01 eV

<sup>a)</sup> DFT계산 결과로부터 얻어진 최적화된 구조를 통하여 도출

<sup>b)</sup> TD-DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 oscillator strength(f) 값

<sup>c)</sup> TD-DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 최저 단일항과 삼중항 준위로부터 계산

**Table 2.2** 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 DFT를 통하여 계산된 특성

	14NITCZ	14NIDPAS	14NISPAC
<b>Dihedral angle<sup>a)</sup></b>	69.7 °	88.7 °	85.8 °
<b>Oscillator strength<sup>b)</sup></b>	0.0247	0.0004	0.0001
<b>S1<sup>c)</sup></b>	2.16 eV	2.20 eV	2.00 eV
<b>T1<sup>c)</sup></b>	2.08 eV	2.19 eV	1.99 eV
<b><math>\Delta E_{S-T}</math><sup>c)</sup></b>	0.08 eV	0.009 eV	0.011 eV

<sup>a)</sup> DFT계산 결과로부터 얻어진 최적화된 구조를 통하여 도출

<sup>b)</sup> TD-DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 oscillator strength(f) 값

<sup>c)</sup> TD-DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 최저 단일항과 삼중항 준위로부터 계산

### 2.3.2 광 물리적 특성

전자 주개의 세기에 따른 광 물리적 특성 변화를 살펴보기 위하여 14NICBZ와 14NIDMAC, 14NIPXZ를 용액 상태에서와 High T1 호스트인 mCP와 함께 스핀코팅한 박막을 제작하였고,<sup>18</sup> 이를 정류상태 광 물리적 특성과 시간 연관성 광 물리적 특성을 살펴보았다.

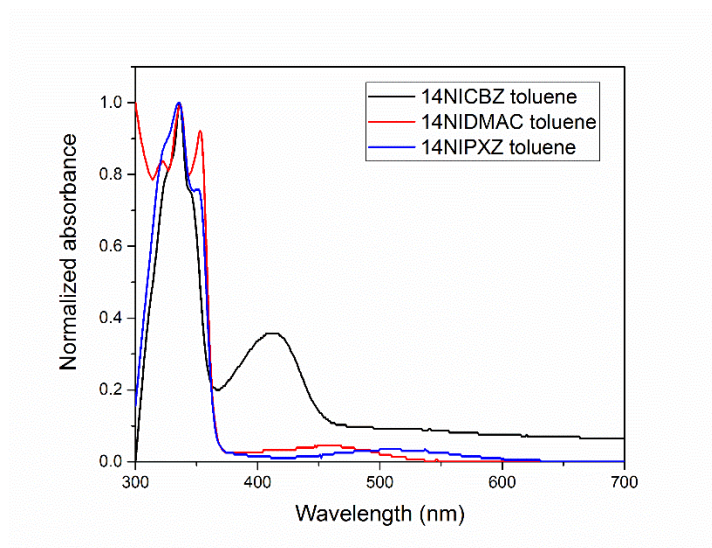
세 물질 각각  $1 \times 10^{-5}$  M의 농도로 toluene에 녹인 용액에서의 흡광 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 **Figure 2.3**, **Figure 2.4**에 나타내었다. 흡광 스펙트럼에서는 세 분자 모두 장파장 영역에서의 흡광의 흡광도가 매우 작은 영역의 존재를 확인할 수 있으며, 이 스펙트럼의 진동 구조가 불분명하다는 것을 알 수 있다. 그리고 이 흡광 영역의 최대 흡수 파장이 카바졸에서 다이메틸 아크리딘, 페녹사진을 거치면서 각각 411 nm, 457 nm, 500 nm로 전자 주개의 세기가 세질수록 더 bathochromic 이동을 보여주고 있다. 그 장파장은 흡광도가 매우 작다는 것을 통해 이 전이가 금지된 전이라 할 수 있으며  $n-\pi^*$  전이 혹은 ICT로 인한 여기에 의한 것이라고 할 수 있다.<sup>19</sup>  $n-\pi^*$  전이, ICT 전이 중에서 전자 주개의 세기에 따라 그 흡수가 장파장으로 이동하는 것을 통해 흡광이 작은 영역은 분자 내 전하이동이 일어나면서 생기는 ICT 에너지 준위로의 흡수라 할 수 있다.<sup>20</sup>

용액 상에서의 흡광 스펙트럼과 동일한 용액으로 발광 스펙트럼을 측정하였다. **Figure 2.3**에서와 같이 스펙트럼의 형태가 공통적으로 그 영역이 넓고 진동 구조가 보이지 않는 발광을

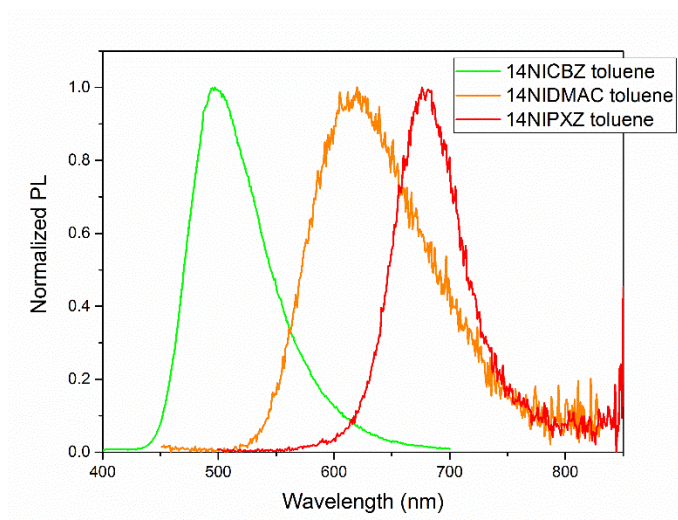
보여주고 있으며, 1,8-나프탈이미드에 치환한 전자 주개가 카바졸에서 페녹사진으로 갈수록 발광 영역이 더 장파장 영역으로 이동하였으며 최대 발광 파장이 각각 497 nm, 615 nm, 680 nm로 크게 이동하였음을 알 수 있다. 용액 상에서의 발광 효율을 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 녹아있는 quinine sulfate를 기준으로 하여 공기 중에서도 아르곤을 치환하였을 때의 발광의 증진을 상대적 PLQY 측정을 통해 확인하였다.<sup>21</sup> 14NICBZ는 효율이 31%에서 42%로 증진을 하였고, 14NIDMAC는 3.4%에서 28%로 14NIPXZ는 두 상태 다 0.65%의 PLQY를 보여주었다. 이를 통해 14NIDMAC가 발광 효율의 증진이 약 8배정도 이루어졌기 때문에 삼중항 여기자의 단일항으로의 전환이 잘 일어날 수 있다고 예측하였다. 이와 더불어 페녹사진이 달린 14NIPXZ는 매우 낮은 발광효율을 보여주는데, 이는 분자의 발광영역이 다른 분자들에 비해 장파장 영역에서 형성되어 에너지 간격 법칙에 의해 빛에 의해 생성된 여기자가 비복사성 전이가 쉽게 일어날 수 있기 때문에 낮은 발광효율을 가지게 된 것이라 해석된다.<sup>22</sup>

위의 분자들의 발광 특성이 분자 내 전하이동에 의한 나타나는 성질인지 확인하기 위해 cyclohexane, toluene, chloroform, tetrahydrofuran, dichloromethane과 acetonitrile을 용매로 하여 발광 스펙트럼의 최대 파장을 가지고 Lippert-Mataga plot을 진행하였다. **Figure 2.5**에서 표시하였다. 세 분자 모두 용매의 극성이 증가할수록 발광의 최대 파장이 빨간색 영역으로 이동하였으며, 그 기울기가 음수값을 가짐을 알 수 있다. 위의 증거들을 통하여 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ 모두 단일항의 에너지 준위가 ICT에 의해

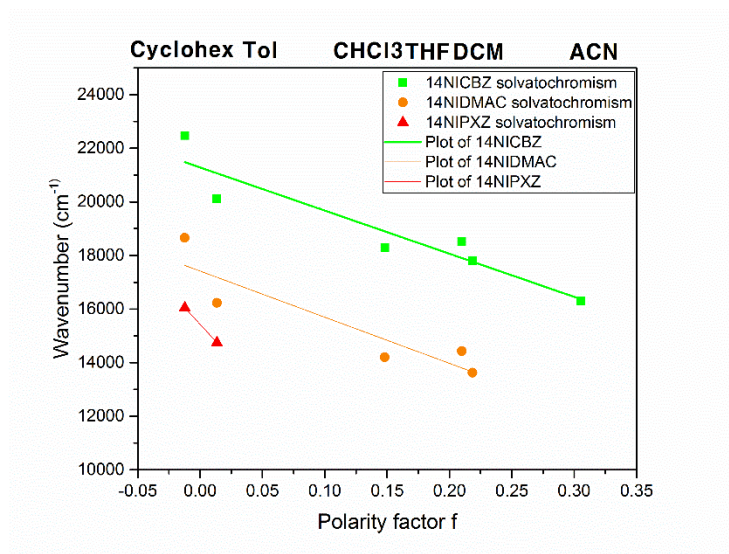
형성된 것이라 할 수 있다.<sup>23</sup>



**Figure 2.3** 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ toluene 용액에서의 흡수 스펙트럼 ( $1 \times 10^{-5}$  M)



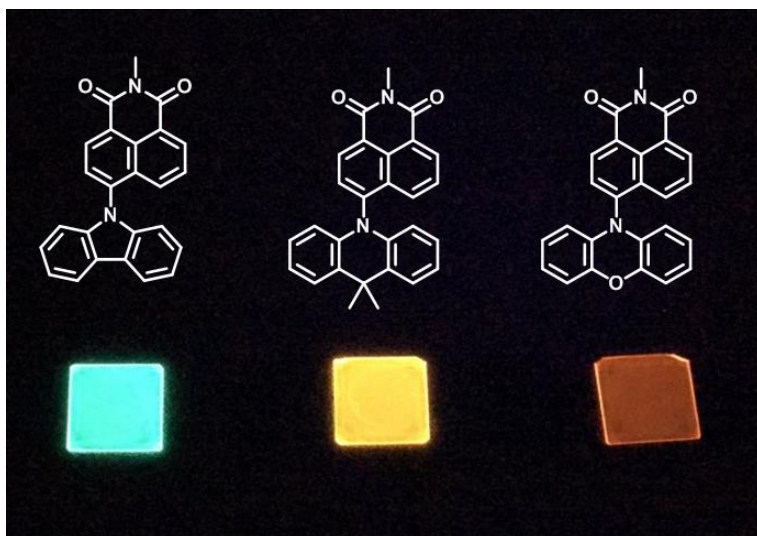
**Figure 2.4** 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ toluene 용액에서의 발광 스펙트럼 ( $1 \times 10^{-5}$  M)



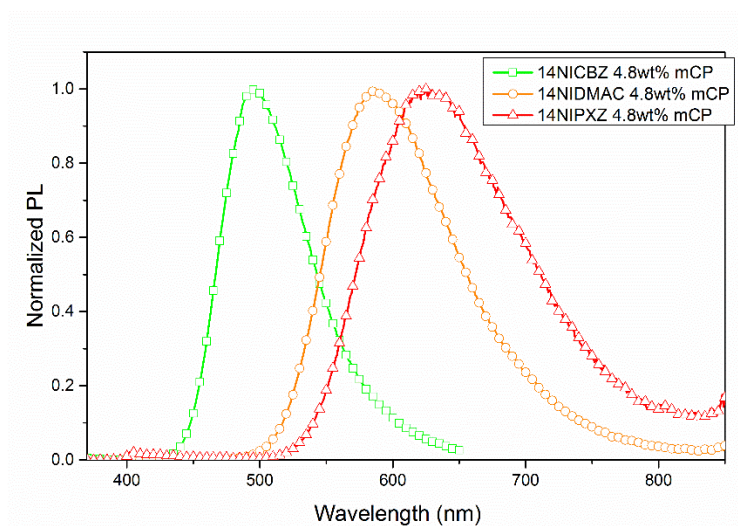
**Figure 2.5** 전자 주개를 달리한 세 분자의 Lippert-Mataga plot



용액상에서와 필름상에서의 정류상태 광 물리적 특성을 확인하기 위하여 -2.9 eV 높은 삼중항 에너지 준위를 가진 호스트 물질인 mCP<sup>18</sup>와 20대 1 비율로 혼합한 용액을 만들어 quartz plate위에 spin coating하여 만든 필름을 제작하여 이 필름들의 발광 스펙트럼을 측정하였다. (**Figure 2.7**) 세 분자 각각 최대 발광 파장이 496 nm, 585 nm, 630 nm로 Toluene용액 에서와 마찬가지로 전자 주개의 세기가 커질수록 그 영역이 bathochromic 이동을 확인할 수 있다. PLQY는 각각 37%, 30%, 10%로 측정되었다. 호스트와 섞어 만든 필름에서 mCP의 발광이 보이지 않고, 용액상에서 보다 발광 효율이 형성되는 것으로 보아 호스트에서 도펀트인 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ로의 energy transfer가 효율적으로 일어나는 것을 보여주고 있다.<sup>24</sup> Toluene 용액과 필름에서의 특성을 **Table 2.3**에 정리하였다.



**Figure 2.6** 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ를 mCP와 혼합한 필름의 광 발광 (excitation 365 nm)



**Figure 2.7** 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ를 mCP와 혼합한 필름에서의 발광 스펙트럼(4.8 wt%)

**Table 2.3** 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 흡광 및 발광 스펙트럼의 최대 파장, PLQY 및 band gap

	14NICBZ	14NIDMAC	14NIPXZ
$\lambda_{\text{max,abs,sol}}$ (nm)	336,411	336, 351,457	343,500
$\lambda_{\text{max,em,sol}}$ (nm) <sup>a)</sup>	497	615	680
$\lambda_{\text{max,em,film}}$ (nm) <sup>b)</sup>	496	585	630
$\Phi_{\text{tol}}$ (deareated) <sup>c)</sup>	0.42	0.28	0.0068
$\Phi_{\text{,mCP}}$ <sup>d)</sup>	0.37	0.30	0.10
band gap (eV) <sup>e)</sup>	2.63	2.30	2.04

a) 342nm로 여기

b) mCP의 최대 흡수 파장인 338nm로 여기

c) 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 1×10<sup>-5</sup>M quinine sulfate의 PLQY를 51%로 기준

d) 적분구를 활용한 절대적 PLQY측정

e) 흡광 스펙트럼에서 가장 에너지가 작은 영역의 onset을  $[1240/\lambda_{\text{onset}}]$ 를 이용하여 도출

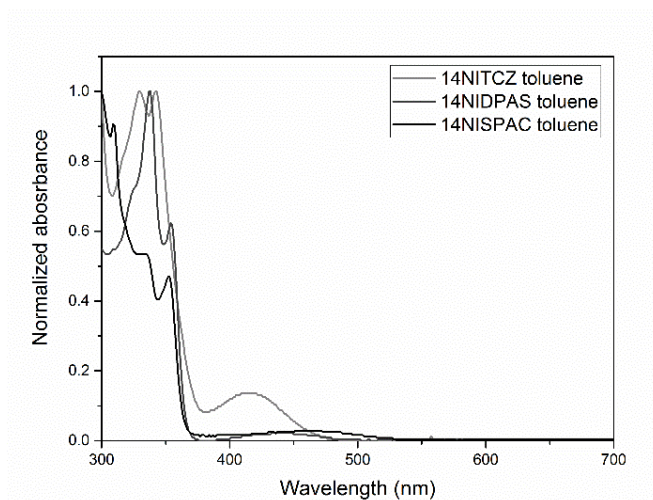
**Figure 2.8**과 **Figure 2.9**는 전자 주개를 개질한 분자들인 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 toluene용액에서의 흡광 및 발광 스펙트럼이다. 공통적으로 세 분자 모두 400 nm에서 500 nm대의 매우 약한 흡광을 보여주고 있으며, 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC 각각 414 nm, 440 nm, 463 nm에서 최대 흡광 파장을 보여주고 있다. 이와 더불어 발광 스펙트럼은 진동구조가 보이지 않고, 그 폭이 넓다는 것을 보여주고 있으며 각각 550 nm, 560 nm, 608 nm에서 최대 발광 파장을 보여주고 있다. 이러한 결과를 얻어진 전자가 전자 주개에서 전자 받개로 이동하면서, 즉 ICT에 의해 단일항 준위가 형성되는 것이라고 해석하였다. 이를 확인하기 위해 용매 의존성 발색 실험을 진행하여 이를 토대로 각각의 분자에 Lippert-Mataga plot을 하였다. 예상했던 바와 같이 용매의 극성이 증가할수록 최대 발광 파장은 장파장 영역으로 이동하였고, 그 기울기는 음수 값을 가짐을 확인하였다. 따라서 분자 내 전하이동에 의한 발광 특성을 가진다고 할 수 있다. (**Figure 2.10**)

필름에서의 발광 스펙트럼을 **Figure 2.12**에 나타내었다. 14NITCZ가 529 nm, 14NIDPAS가 550 nm, 14NISPAC가 585 nm에서 최대 발광 파장을 가지고 있으며 세 분자의 발광 모두 용액에서와 같이 뚜렷한 진동구조가 없고 그 영역이 넓었다. 터카바졸이 달린 1,8-나프탈이미드 분자는 카바졸이 달린 분자와 비교하였을 때 최대 발광 파장은 용액에서 50 nm, 박막에서 34 nm 만큼 더 장파장으로 이동하였다. DFT계산에서 예측한 바와 같이 기저 상태에서 전이 상태로의 에너지 차이가 작아졌음을 확인할 수 있다. 이와 더불어 9,9-다이페닐 아자실린이 전자 주개로써 도입된 분자는 9,9-다이메틸

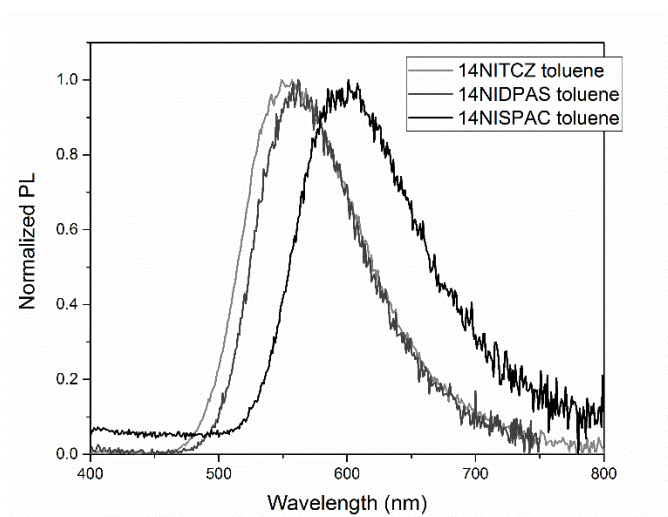
아크리딘과 비교하였을 때, ICT 흡수의 최대 흡수 파장과 용액과 필름 상에서의 발광 최대 파장이 각각 13 nm와 48 nm, 35nm만큼 hypsochromic 이동을 보여주었다. 이는 아크리딘과 아자실린을 비교하였을 때, 아자실린은 9번 위치에 탄소대신 규소 원자가 치환되면서 탄소-규소의 결합길이가 탄소-탄소에 비해 길어졌기 때문에 그 전자 주개의 세기가 달라졌다고 생각된다.<sup>25</sup> 9,9-다이페닐 아자실린과는 달리 스파이로 아크리딘이 전자 주개로 작용하는 분자의 ICT 흡광과 발광의 최대파장 차이는 크지 않았는데, 이는 DFT계산에서 예측 할 수 있듯이 스파이로 아크리딘에 연결되어있는 플루오렌은 아크리딘과 거의 수직을 이루기 때문에 전자 주개 자체의 분자 오비탈에 영향을 주지 않아 아크리딘 부분만 전자 주개으로써 작용하기 때문이라고 할 수 있다.<sup>9</sup>

전자 주개를 개질한 분자들의 PLQY를 용액과 필름에서 측정하였다. 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC 각각의 아르곤을 치환하기 전의 발광 효율은 16%, 1.71%, 3.2%를 보여주었으며, 아르곤을 치환하였을 때에는 각각 24%, 3.5%, 38%를 보여주었다. 14NITCZ는 아르곤을 치환하였을 때, 약 1.5배 14NIDPAS는 약 2배, 14NISPAC 12배 이상으로 스파이로 아크리딘이 치환된 분자가 큰 발광효율의 향상을 보여주었다. 이를 통해 14NISPAC가 삼중항 여기자를 단일항 여기자로의 활용을 더 잘 할 수 있다고 예상할 수 있다. 이 뿐만 아니라 14NISPAC는 14NIDMAC에 비해 용액에서는 약 10% 박막에서는 약 12% 정도 향상된 발광 효율을 보여주고 있다. 스파이로 아크리딘의 경우 9번 탄소 위치에 있는 플루오렌은 9,9-다이메틸 아크리딘의 메틸기에 비하여 분자의 운동이 자유롭지

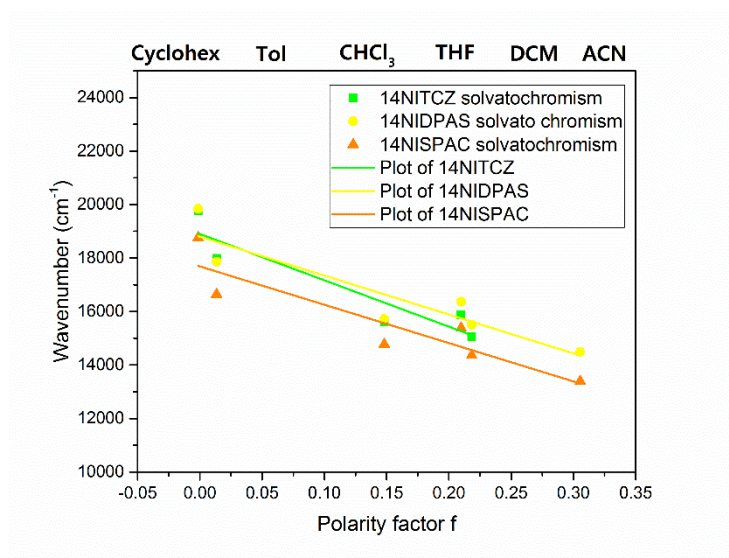
못해 형성 가능한 진동 운동의 가능성이 작아져 비발광성 과정인 내부 전환 (internal conversion)이 일어나기 어려워 더 많은 여기자가 발광을 통하여 기저상태로 가기 때문이라고 생각된다. 정류상태의 광 물리적 특성을 **Table 2.4**에 정리하였다.



**Figure 2.8** 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC toluene용액에서의 흡수 스펙트럼 ( $1 \times 10^{-5}$  M)

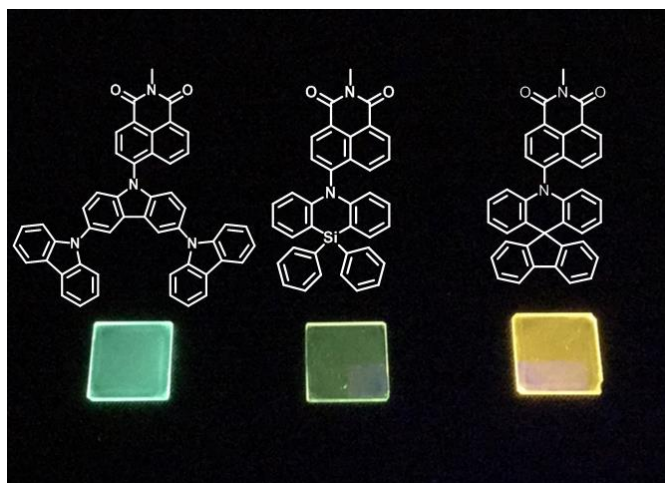


**Figure 2.9** 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 toluene용액에서의 발광 스펙트럼 ( $1 \times 10^{-5}$  M)

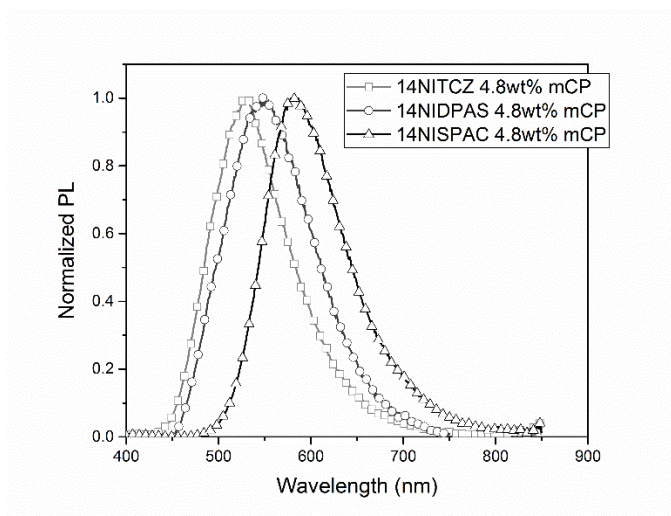


**Figure 2.10** 전자 주개를 개질한 세 분자의 Lippert-Mataga plot





**Figure 2.11** 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC를 mCP와 혼합한 필름의 광 발광 (excitation 365 nm)



**Figure 2.12** 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC를 mCP로 도핑한 박막에서의 발광 스펙트럼(4.8 wt%)

**Table 2.4** 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 흡광 및 발광 스펙트럼의 최대 파장, PLQY 및 band gap

	14NITCZ	14NIDPAS	14NISPAC
$\lambda_{\text{max,abs,sol}}$ (nm)	329,342,414	337, 354, 440	353,463
$\lambda_{\text{max,em,sol}}$ (nm)	550	560	608
$\lambda_{\text{max,em,film}}$ (nm)	529	550	585
$\Phi_{\text{tol}}$ (deareated)	0.24	0.035	0.38
$\Phi_{\text{,mCP}}$	0.39	0.086	0.42
band gap (eV)	2.63	2.43	2.31

- a) 342nm로 여기
- b) mCP의 최대 흡수 파장인 338nm로 여기
- c) 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 1×10<sup>-5</sup>M quinine sulfate의 PLQY를 51%로 기준
- d) 적분구를 활용한 절대적 PLQY측정
- e) 흡광 스펙트럼에서 가장 에너지가 작은 영역의 onset을 [1240/ $\lambda_{\text{onset}}$ ]를 이용하여 도출

설계한 분자들의 단일항과 삼중항 준위위 에너지 차이,  $\Delta E_{S-T}$ 를 구하기 위하여 toluene에  $1 \times 10^{-5}$  M의 농도로 만든 용액을 가지고 77K의 극저온에서 측정한 인광 스펙트럼과 형광 스펙트럼의 0-0 진동구조의 에너지 차이를 통해 구하였다. 이와 함께 전자 받개로써 작용하고 있는 N-메틸-1,8-나프탈이미드(meNI)의 인광 스펙트럼도 함께 측정하여 표시하였다(Figure 2.13, Figure 2.14)<sup>26</sup>

전자 주개의 세기를 조절한 세 분자인 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ 모두 삼중항의 0-0 에너지가 2.31 eV임을 인광 스펙트럼을 통해 확인하였다. Figure 2.13 (a)에서 카바졸이 치환된 14NICBZ는 0.60 eV의 단일항과 삼중항의 에너지 차이를 보여주었다. 그리고 14NIDMAC와 14NIPXZ는 단일항과 삼중항의 에너지가 0.16 eV, 0.008 eV 만큼의 차이가 존재하였다. (Figure 2.13 (b), (c)) 이는 이 분자들의 삼중항 준위는 전자 받개인 N-메틸-1,8-나프탈이미드 (meNI)의 인광 스펙트럼과 비교하였을 때, 14NICBZ와 14NIDMAC는 비슷한 진동구조를 가지고 있으며, 전자 주개의 종류와 상관 없이 비슷한 삼중항 에너지 준위를 형성하는 것을 통해 이 분자들의 삼중항 에너지의 형성에 1,8-나프탈이미드가 크게 기여한다고 해석하였다.<sup>27</sup> 따라서 이 나프탈이미드 기반 ICT 분자들의  $\Delta E_{S-T}$ 는 ICT를 통해 형성되는 단일항의 에너지 준위가 결정한다고 생각된다. 이를 통해 전자 주개의 세기가 가장 약했던 14NICBZ가 높은 단일항 준위를 형성하게 되고 그로 인하여 가장 큰  $\Delta E_{S-T}$ 를 보여주었으며, 그 다음으로 14NIDMAC와 14NIPXZ가 작은 삼중항과 단일항의 에너지 차이를 보여주었다고 해석하였다. 그리하여 14NICBZ는 삼중항에서 단일항으로의 역 계간교차가 일어나기 위한 에너지 장벽이 높아 열

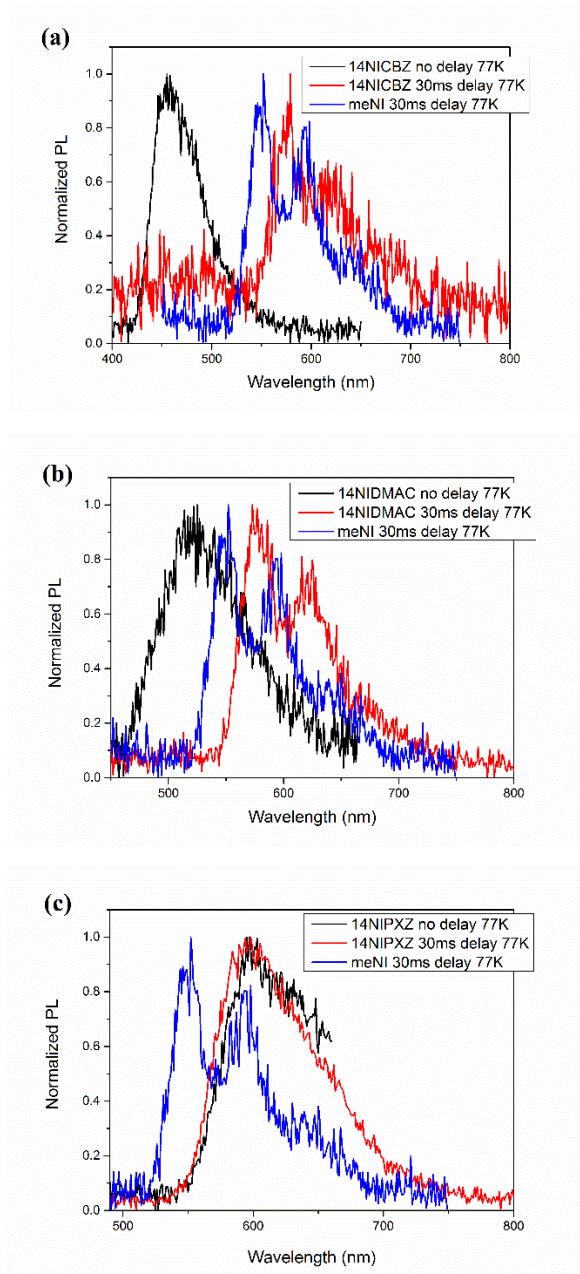
활성 지연형광의 구현이 어렵다고 예상할 수 있다. 그에 비해 14NIDMAC와 14NIPXZ는  $\Delta E_{S-T}$ 가 작기 때문에 상온에서 지연형광이 발현 될 수 있는 가능성을 지니고 있다고 예측할 수 있었다.

**Figure 2.14**의 측정 결과를 통해 전자 주개를 개질한 분자들인 14NITCZ는 단일항과 삼중항의 에너지 차이가 0.47 eV, 14NIDPAS와 14NISPAC는 각각 0.42 eV와 0.19 eV임을 저온에서의 형광과 인광 스펙트럼의 기저 상태와 전이 상태의 0-0 진동구조의 에너지 차이를 통해 구하였다. 공통적으로 세 분자 모두 2.31 eV에서 삼중항의 준위를 보여주었다.

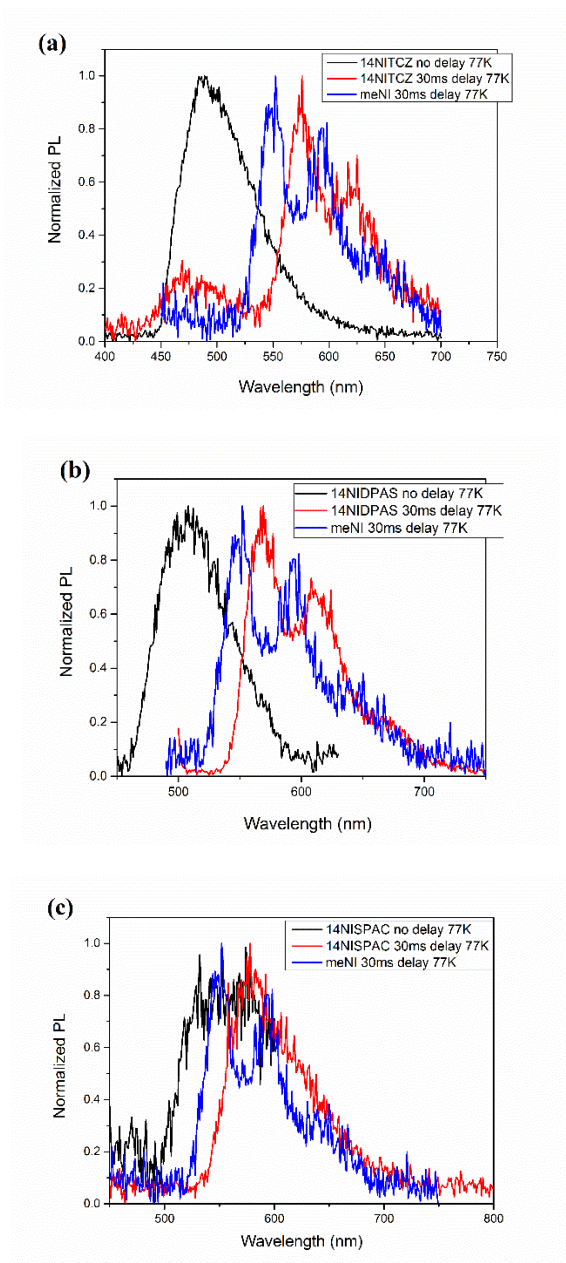
이를 통해 14NIPXZ가 톨루엔 용액에서 산소를 제거하기 전과 후의 발광효율이 낮은 이유가 설명할 수 있다. **Figure 2.4**에서 14NIPXZ의 단일항의 0-0 진동준위 에너지는 2.09 eV의 에너지를 가지며 인광 스펙트럼에서는 2.32 eV의 삼중항 에너지를 가지고 있음을 알 수 있다. 양자역학적으로 ICT의 단일항과 삼중항으로의 계간교차는 금지된 과정이라고 알려져 있다.<sup>28</sup> 톨루엔 용액에서의 14NIPXZ는 삼중항의 국부적 여기 상태의 에너지 준위는 단일항의 ICT준위보다 더 아래에 존재하게 된다. 그렇기 때문에 단일항에서 삼중항으로의 계간교차는 ICT 준위 사이의 전환이라고 할 수 있는데, 이 전이는 금지 전이이기 때문에 계간교차 및 역계간교차가 어렵기 때문이라고 해석하였다.

카바줄과 터카바줄을 전자 주개로 하는 분자의  $\Delta E_{S-T}$ 값을 비교하였을 때, DFT 계산에서처럼 HOMO의 전자 밀도의 분포가 커지면서, HOMO와 LUMO 사이의 공간적 겹침이 작아져 작은 단일항과 삼중항의 에너지 차이를 가지는 것을 알 수 있다.<sup>7</sup>

아크리딘 구조를 개질한 9,9-다이페닐 아자실린의 경우 발광 스펙트럼에서 다이메틸 아크리딘에 비해 더 hypsochromic 이동을 하였기 때문에 더 큰  $\Delta E_{S-T}$ 을 가진다고 해석하였다. 반면 스파이로 아크리딘은 9,9-다이메틸 아크리딘과 마찬가지로 분자 내 전하이동이 아크리딘에서 1,8-나프탈이미드로 이루어지기 때문에 비슷한 역 계간교차의 에너지 장벽을 보여준다고 생각된다. 따라서 14NISPAC가 열 활성 지연 형광을 효과적으로 보여줄 것이라고 예상하였다.



**Figure 2.13** (a) 14NICBZ (b)14NIDMAC (c) 14NIPXZ의 77K 형광 및 인광 스펙트럼과 N-메틸 1,8-나프탈이미드(meNI)의 인광 스펙트럼



**Figure 2.14** (a) 14NITCZ (b) 14NIDPAS (c) 14NISPAC의 77 K 형광 및 인광 스펙트럼과 N-메틸-1,8-나프탈이미드(meNI)의 인광 스펙트럼

열 활성화 지연형광의 발현 및 광물리적 과정 특성을 알아보기 위하여 상온에서 시분해성 발광 스펙트럼(time-correlated single photon counting)을 통하여 형광의 lifetime을 측정하였다.

용액상태에서는 산소의 삼중항 여기자의 소광 효과를 줄이기 위하여 용액 내 기체를 아르곤으로 치환을 한 후 측정하였다. 카바졸을 치환한 14NICBZ는 18.9 ns의 lifetime을 가지는 단일성분의 발광 과정만 존재함을 확인하였다. (Figure 2.15 (a)) 9,9-다이메틸 아크리딘이 치환된 14NIDMAC는 순간 형광 외에도 microsecond 단위의 decay를 가진 지연형광을 확인할 수 있었으며 그 lifetime은 각각 9.89 ns와 11.8  $\mu$ s 로 확인하였다. (Figure 2.15 (b)) 그리고 앞서 설명하였던 정류상태에서 구했던 PLQY가 아르곤을 치환하였을 때, 3.4%에서 28%로 약 7배가 상승하였는데, 이는 용액 속에 산소의 농도를 줄여 삼중항이 소광이 되지 않고, 지연 형광에 기여를 했기 때문에 발광 효율이 향상했다고 생각된다.<sup>29</sup>

Toluene용액과 더불어 mCP와 혼합한 필름에 관해서도 TCSPC를 통하여 측정한 발광의 decay를 Figure 2.16에 표시하였다. 카바졸로 치환된 14NICBZ는 17.0 ns의 lifetime을 가지는 단일 성분의 decay를 보여주었고, (Figure 2.16 (a)) 카바졸보다 더 강한 전자 주개가 치환된 14NIDMAC, 14NIPXZ는 각각 16.2 ns와 8.69  $\mu$ s, 15.6 ns 와 0.94  $\mu$ s의 순간 형광과 지연 형광을 보여주었다. 각 발광 성분의 세기 비율은 14NIDMAC는 (Figure 2.16 (b), (c))

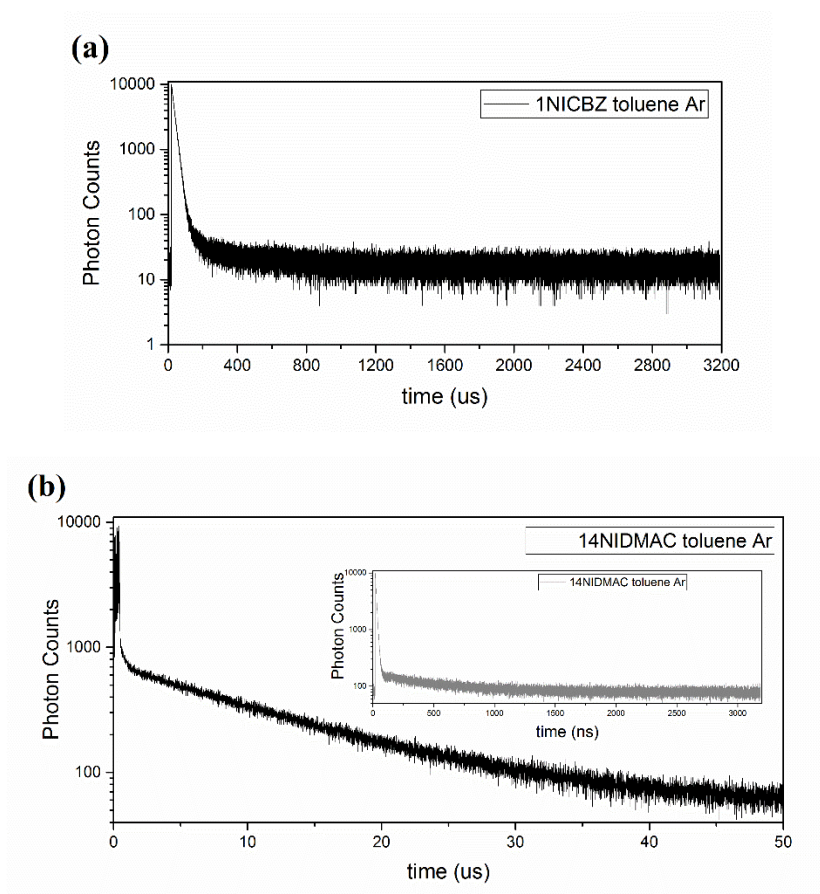
앞서 보여주었던 lifetime과  $\Delta E_{S-T}$ 를 통해, 1,8-나프탈이미드에 4번 탄소에 치환된 분자들의 전자 주개의 세기가 강해질수록 ICT 에너지 준위가 각각의 분자의 삼중항 준위와 가까워졌기 때문에



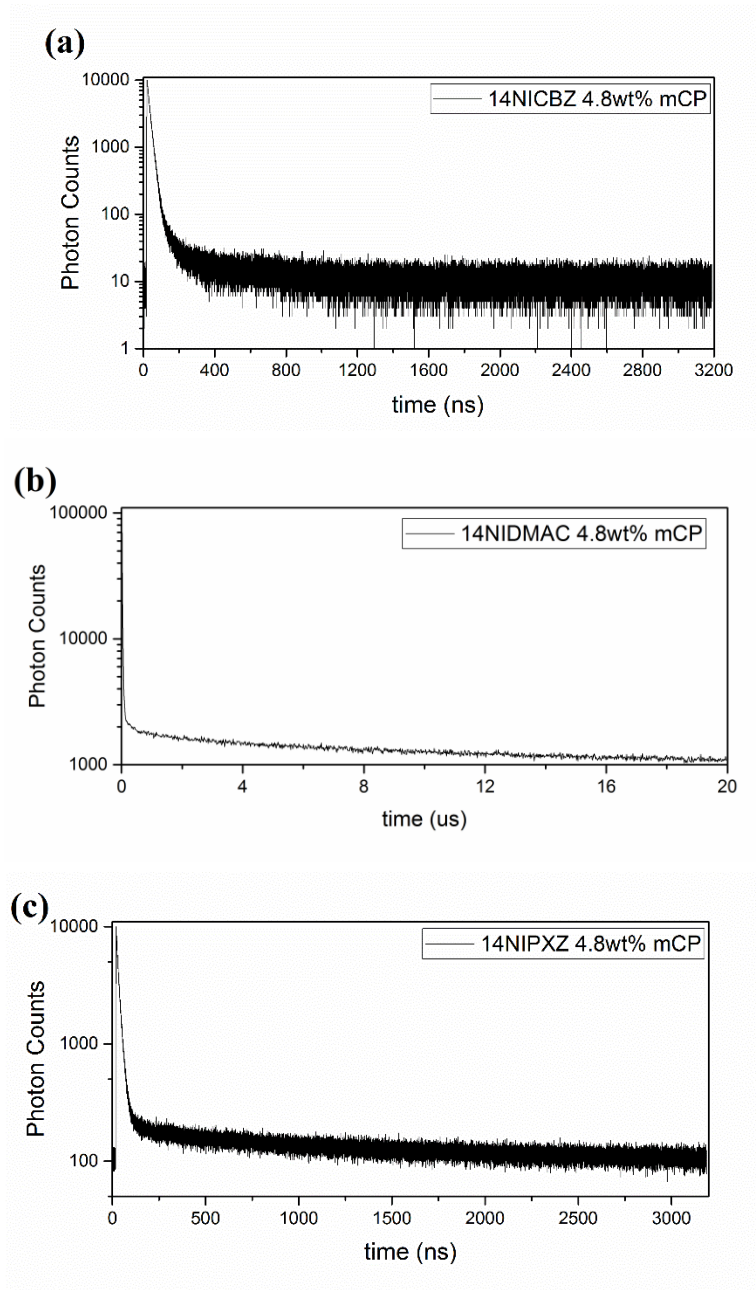
작은 단일항과 삼중항의 에너지 차이가 9,9-다이메틸 아크리딘과 페녹사진으로 치환된 분자들이 상온에서 역 계간교차가 일어날 수 있기 때문에 지연 형광을 보여주었다고 생각할 수 있다. 정리된 시간 분해성 광 물리적 특성을 **Table 2.5**에 정리하였다.

또한 전자 주개를 개질한 분자들의 광 물리적 과정을 TCSPC를 통해 lifetime과 decay profile을 측정하였다. (**Figure 2.17, Figure 2.18**) 14NITCZ는 용액에서는 9,95 ns의 단일 성분의 발광을 보여주고 있으며 14NIDPAS와 14NISPAC는 각각 5.03 ns 및 8.23 ns의 순간 형광과 16.9  $\mu$ s 및 16.7  $\mu$ s의 lifetime을 가지는 발광을 보여주었다. 그리고 높은 삼중항 에너지 준위를 가지는 host mCP ( $T_1 = -2.9$  eV)<sup>18</sup>에 도핑한 박막에서는 용액 상태와 마찬가지로 14NITCZ에서는 20.0 ns의 단일 성분의 형광을, 14NIDPAS에서는 8.85 ns와 56.4  $\mu$ s의 lifetime을 가지는 두 개의 성분의 형광을 보여주었고, 14NISPAC는 10.4 ns와 39.1  $\mu$ s의 발광의 lifetime을 확인하였다. 터카바줄로 치환된 14NITCZ는 카바줄이 치환된 분자보다  $\Delta E_{S-T}$ 값이 0.13 eV가 작아졌지만 0.47 eV로 큰 역 계간교차의 에너지 장벽을 가지고 있기 때문에 지연 형광이 발현되지 않았다고 생각된다. 그러나 1,8-나프탈이미드에 다이페닐 아자실린으로 치환된 분자는 발광 영역이 단파장으로 이동하면서  $\Delta E_{S-T}$ 값이 9,9-다이메틸 아크리딘 보다 커졌다. 이로 인하여 역 계간 교차가 9,9-다이메틸 아크리딘에 비해 일어나기 어렵다고 할 수 있으며 이를 아르곤을 치환하기 전과 후의 발광 효율의 증진이 다이메틸 아크리딘보다 작다는 것에서 확인할 수 있다. 다이페닐 아지실린과 같이 9,9-다이메틸 아크리딘을 개질한 스파이로 아크리딘에서는  $\Delta E_{S-T}$ 값의 증가로 인하여 그

lifetime이 길어 졌지만<sup>30</sup> 상온에서 지연 형광을 보여주었고, 아르곤 치환으로 향상되는 PLQY를 통해 개질된 전자 주개의 구조 중 가장 높은 형광 효율을 보여주고 있다. 시간 연관성 발광 특성을 **Table 2.6**에 정리하였다.



**Figure 2.15** (a) 14NICBZ (b) 14NIDMAC toluene용액의 상온 photoluminescence decay ( $1 \times 10^{-5}$  M)



**Figure 2.16** (a) 14NICBZ (b) 14NIDMAC (c) 14NIPXZ 필름에서의 상온 photo luminescence decay (4.8 wt%)

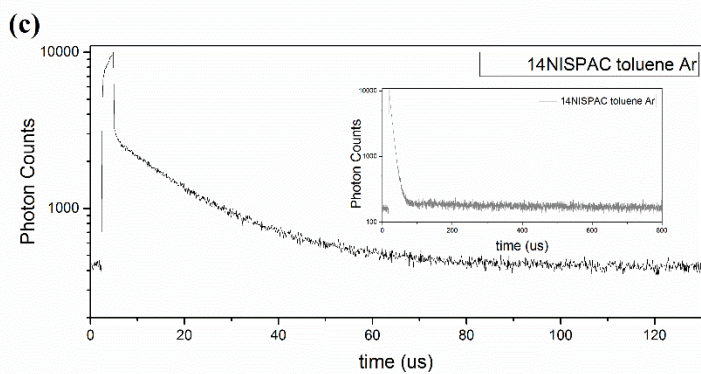
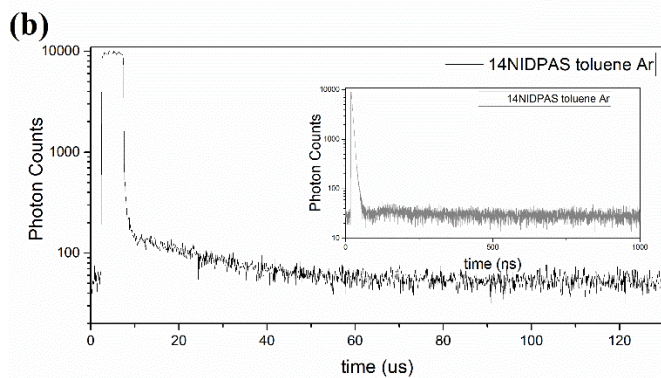
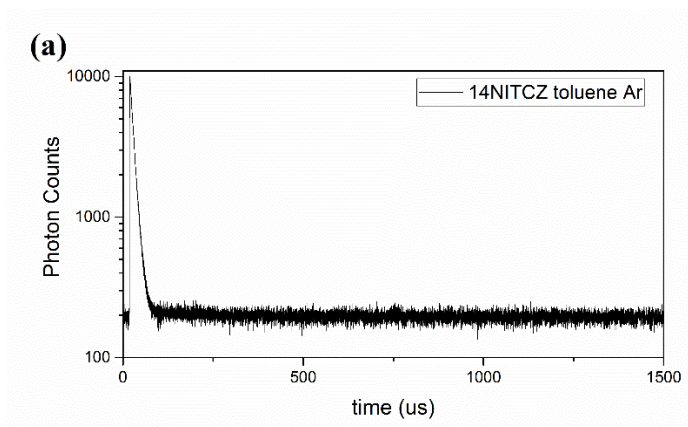
**Table 2.5** 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 lifetime 및  $\Delta E_{S-T}$ 

	14NICBZ	14NIDMAC	14NIPXZ
$\tau_{\text{pf sol}} \text{ (ns)}^{\text{a)}$	18.9	9.89	-
$\tau_{\text{df sol}} \text{ (}\mu\text{s)}^{\text{a)}$	-	11.8	-
$\tau_{\text{pf film}} \text{ (ns)}^{\text{b)}$	17.0	16.2	15.6
$\tau_{\text{df film}} \text{ (}\mu\text{s)}^{\text{b)}$	-	8.69	0.94
$\Delta E_{S-T} \text{ (eV)}^{\text{c)}$	0.60	0.16	0.009

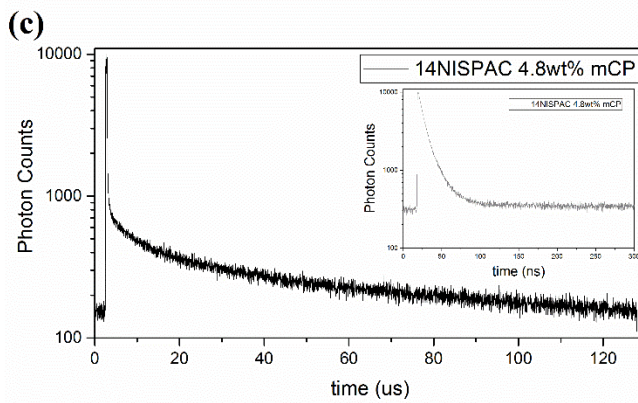
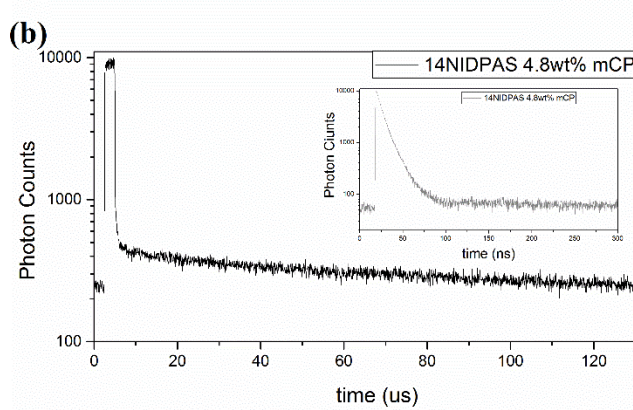
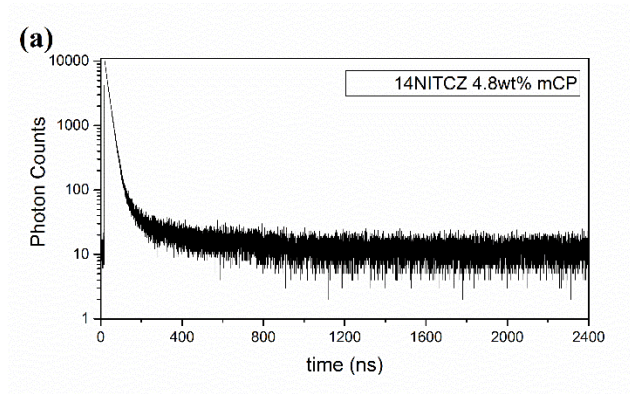
a)  $1 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 톨루엔 용액에서 342nm pulsed LED를 이용하여 측정

b) mCP와 발광체를 20:1의 질량비율로 하여 quartz plate에 스펀코팅한 필름을 342nm pulsed LED를 이용하여 측정

c)  $1 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 톨루엔 용액에서 77K에서 형광 스펙트럼과 인광 스펙트럼의 onset을  $[1240/\lambda_{\text{onset}}]$  을 통해 계산



**Figure 2.17** (a) 14NITCZ (b) 14NIDPAS (c) 14NISPAC toluene 용액의 상온 photoluminescence decay ( $1 \times 10^{-5}$  M)



**Figure 2.18** (a) 14NITCZ (b) 14NIDPAS (c) 14NISPAC 필름에서의 상온 photo luminescence decay (4.8 wt%)

**Table 2.6** 14NITCZ, 14NIDPAS, 14NISPAC의 시분해성 광 물리적 특성

	14NITCZ	14NIDPAS	14NISPAC
$\tau_{\text{pf sol}} \text{ (ns)}^{\text{a)}$	9.95	5.03	8.23
$\tau_{\text{df sol}} \text{ (}\mu\text{s)}^{\text{a)}$	-	16.9	16.7
$\tau_{\text{pf film}} \text{ (ns)}^{\text{b)}$	20.0	8.85	10.4
$\tau_{\text{df film}} \text{ (}\mu\text{s)}^{\text{b)}$	-	56.4	39.1
$\Delta E_{\text{S-T}} \text{ (eV)}^{\text{c)}$	0.47	0.42	0.19

a)  $1 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 톨루엔 용액에서 342 nm pulsed LED를 이용하여 측정

b) mCP와 발광체를 20:1의 질량비율로 하여 quartz plate에 스펀코팅한 필름을 342 nm pulsed LED를 이용하여 측정

c)  $1 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 톨루엔 용액에서 77 K에서 형광 스펙트럼과 인광 스펙트럼의 onset을  $[1240/\lambda_{\text{onset}}]$  을 통해 계산



빛에 의해 여기된 전자의 광 물리적 과정들은 반응속도론에 입각하여 접근할 수 있으며, 이를 통해 반응 속도식을 세워 각 과정들의 속도 상수와 시간과의 관계를 구할 수 있다. 그리고 lifetime은 여기된 전자의 개수가 1/e만큼 감소하는 데 걸리는 시간으로 정의되므로 lifetime과 반응 속도 상수와의 관계도 유추해 낼 수 있다.<sup>31</sup> 순간 형광과 함께 열 활성 지연형광을 방출하는 분자들의 가능한 광 물리적 과정들의 속도 상수와 반응 속도식을 다음과 같이 세울 수 있다.<sup>32</sup>

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -(k_f + k_{nr}^S + k_{ISC})[S_1] + k_{RISC} \quad (2.1)$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k_{ISC}[S_1] - (k_p + k_{nr}^T)[T_1] - k_{RISC}[T_1] \quad (2.2)$$

[S1]은 단일항 준위에 있는 여기자의 농도, [T1]은 삼중항 준위의 여기자 농도이며,  $k_f$ 와  $k_{nr}^S$ 은 각각 단일항의 형광 속도 상수, 단일항의 비발광성 속도 상수,  $k_{ISC}$ 는 계간 교차 속도 상수,  $k_{RISC}$ 는 역 계간교차 속도 상수,  $k_p$ 와  $k_{nr}^T$ 는 각각 인광 속도 상수와 삼중항의 비발광성 속도 상수이다. 위의 미분방정식을 1)인광 속도상수와 2)삼중항의 비복사 속도상수를 매우 작다고 가정하여 해를 구하면 아래와 같이 lifetime과 속도 상수와의 관계를 구할 수 있다.

$$k_{pf} = k_f + k_{nr}^S + k_{ISC} \quad (2.3)$$

$$k_{df} = k_{nr}^T + k_{RISC} \left( 1 - \frac{k_{ISC}}{k_f + k_{nr}^S + k_{ISC}} \right) \quad (2.4)$$

$$k_{pf} = \frac{\Phi_{pf}}{\tau_{pf}} \quad (2.5)$$

$$k_{df} = \frac{\Phi_{df}}{\tau_{df}} \quad (2.6)$$

$$k_{ISC} = \frac{\Phi_{df}}{(\Phi_{df} + \Phi_{pf})} k_{pf} \quad (2.7)$$

$$k_{RISC} = \frac{k_{df} k_{pf} \Phi_{df}}{k_{ISC} \Phi_{pf}} \quad (2.8)$$

위의 식에서  $k_{pf}$ ,  $\tau_{pf}$ ,  $\Phi_{pf}$ 는 각각 순간 형광의 속도 상수와 lifetime, 발광 효율이며  $k_{df}$ ,  $\tau_{df}$ ,  $\Phi_{df}$ 는 지연 형광의 속도 상수와 lifetime, 발광 효율이다. 여기서 시분해성 발광 스펙트럼을 통하여 순간형광과 지연 형광의 lifetime과 intensity의 적분을 통해 순간형광과 지연형광이 차지하는 비율을 구할 수 있어 이를 발광 양자 효율에 곱하면 순간 형광으로 인한 양자 효율과 지연 형광에 의한 양자 효율 모두 구할 수 있다.

위의 식을 통하여 아릴 아민이 치환된 1,8-나프탈이미드 기반의 분자들의 mCP 혼합 필름에서의 광 물리적 과정의 반응 속도 상수를 다음의 **Table 2.7**에 정리하였다. 지연 형광을 보여주었던 14NIDMAC와 14NIPXZ는  $10^6$  크기의 계간교차 속도상수를 보여주고 있는데, 이는 카보닐기에 의해 계간교차가 빠르게 일어나는 전자 반개인 1,8-나프탈이미드처럼 전자 주개가 치환된 1,8나프탈이미드 기반의 분자들도 삼중항으로의 전환이 빠르게 일어나게 되는 것을 알 수 있다.<sup>33</sup> 이와 더불어 단일항과 삼중항의 에너지 차이가 작아서 일어나게 되는 역 계간교차에 대해서도 속도 상수도 알 수 있는데, 14NIDMAC가 14NIPXZ보다 더 큰 역계간교차 상수를 가지는 것을 통해 더 효율적으로 열 활성화 지연 형광이 일어날 수 있음을 보여주고 있다.

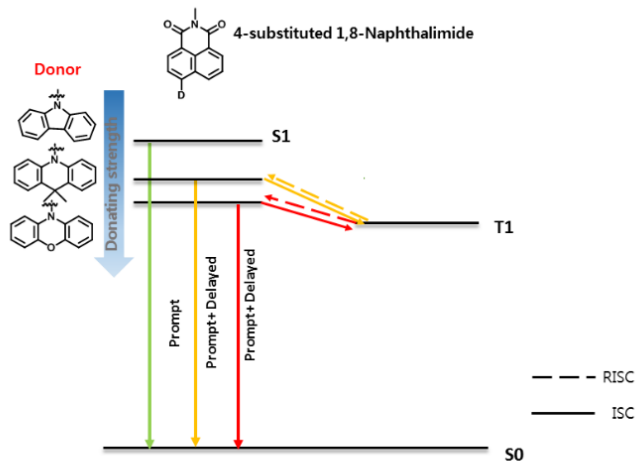
전자 주개를 개질한 세 분자들 중 14NIDPAS와 14NISPAC의 photoluminescence decay가 60  $\mu$ s 이후에도 존재를 하는 것을 **Figure**

2.18를 통해 알 수 있다. 이를 살펴보기 위하여 single photon counting이 아닌 multi photon counting 설정인 burst mode를 사용하였다. 이 방법을 통해 살펴본 photoluminescence decay는 순간 형광의 정확한 세기를 알 수 없다는 단점이 있어 이에 대하여 속도 상수의 도출 과정은 진행을 하지 못하였다.<sup>13</sup>

지금까지의 살펴본 광 물리적 특성을 가지고 14NICBZ, 14NIDMAC와 14PXZ의 단일항과 삼중항의 상대적 에너지 준위를 다음의 **Figure 2.19**로 정리하였다. 앞서 언급했던 것과 같이 전자 주개의 세기가 세질수록 더 안정된 ICT 에너지 준위를 형성하고, 이 준위가 삼중항의 준위와 가까워 졌을 때, 역 계간교차가 일어날 수 있었다. 그리하여 전자 주개와 1,8-나프탈이미드와의 조합을 통하여 구현된 분자는 전자 받개만 자체만으로는 불가능 했던 삼중항의 여기자를 단일항의 여기자로 이용할 수 있다는 것을 보여주었고, 1,8-나프탈이미드가 열 활성화 지연 형광을 구현 할 수 있는 전자 받개 구조임을 확인하였다.

**Table 2.7** 14NICBZ, 14NIDMAC, 14NIPXZ의 광 물리적 과정의 속도 상수

	14NICBZ	14NIDMAC	14NIPXZ
$\tau_{\text{pf film}} \text{ (ns)}^{\text{b)}$	17.0	16.2	15.6
$\tau_{\text{df film}} \text{ (}\mu\text{s)}^{\text{b)}$	-	8.69	0.94
$\Phi_{\text{pf}}$	36.6	2.50	6.61
$\Phi_{\text{df}}$	-	27.0	3.39
$k_{\text{pf}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$2.15 \times 10^8$	$2.15 \times 10^6$	$4.23 \times 10^6$
$k_{\text{df}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	-	$3.01 \times 10^4$	$3.61 \times 10^4$
$k_{\text{ISC}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	-	$1.40 \times 10^6$	$1.44 \times 10^6$
$k_{\text{RISC}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	-	$3.59 \times 10^5$	$5.46 \times 10^4$



**Figure 2.19** 1,8-나프탈이미드 기반 분자의 광 물리적 과정

## 2.3 결론

본 연구에서는 다양한 전자 주개와의 조합을 통하여 열 활성화 지연 형광의 구현에 관한 연구를 진행하였다. 전자 주개의 세기를 조절하게 되면 그로 인한 ICT 세기가 달라져 발광 영역을 조절하였고, 1,8-나프탈이미드의 낮은 삼중항 에너지로 인하여 2.30

eV에서 삼중항 에너지가 형성되었다. 따라서 카바줄에 비해 전자 주개의 세기가 강한 9,9-다이메틸 아크리딘과 페녹사진을 전자 주개로 하였을 때 장파장 영역에서 상온에서의 지연 형광을 관측할 수 있었다. 따라서 1,8-나프탈이미드를 열 활성화 지연 형광의 전자 주개으로써의 역할이 가능함을 보여주었다.

이와 함께 전자 주개를 개질함으로써 광 물리적 특성이 조절될 수 있음을 확인하였다. 터카바줄과 다이페닐 아자실린에서는 발광 영역의 이동하였고, 스파이로 아크리딘을 통해서 9,9-다이메틸 아크리딘과 비슷한 발광 영역을 유지하면서 발광 효율이 향상되는 것을 확인하였다. 앞선 전자 주개의 세기 조절에서와 같이 낮은 삼중항 준위를 가지는 1,8-나프탈이미드로 인하여 그 위치와 가깝게 형성되는 아크리딘 계열의 분자가 효과적인 지연 형광을 통해 삼중항 여기자를 형광에 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

다양한 아릴 아민 계열의 전자 주개를 도입함으로써 설계된 분자들의 삼중항이 전자 받개인 1,8-나프탈이미드에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었고, 이를 통하여 발광 영역이 주황색 혹은

빨간색 계열을 가질 수 있는 전자 주개를 도입한다면 이를 열 활성화  
지연 형광을 발현하는 고 효율의 발광체로써 세포의 이미징이나  
적황색 계열의 유기 발광 다이오드의 소자로의 적용이 가능할  
것으로 기대된다.

## 2.5 참고문헌

- 1 T. Gerbich, H. Schmitt, I. Fischer, R. Mintrich, J. Petersen, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2016**, 120, 2089-2095
- 2 H. Chen, X. Yao, X. Ma, H. Tian, *Advanced Optical Materials*, **2016**, 4, 1397-1401.
- 3 J. Zhou, P. Chen, X. Wang, Y. Wang, Y. Wang, Z. Lu, *Chemical Communication*, **2014**, 50, 7586-7589
- 4 W. Jaing, Y. Sun, X. Wang, Q. Wang, W. Xu, *Dyes and Pigments*, **2008**, 77, 125-128
- 5 Y. Kitamoto, T. Namikawa, D. Ikemizu, Y. Miyata, T. Suzuki, H. Kita, T. Sato, S. Oi, *Journal of Material of Chemistry C*, **2015**, 3, 9122-9130.
- 6 S. Gan, W. Luo, B. He, L. Chen, H. Nie, R. Hu, A. Qin, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Journal of Material Chemistry C*, **2016**, 4, 3705-3708
- 7 Haink, H.J., Adams, J.E., Huber, J.R., **Ber. Bunsen-Ges. Phys.**, 1974, 78, 436
- 8 J. E. Bloor, B. R. Gilson, R. J. Hass, C. L. Zirkle, *Journal of Medicinal Chemistry*, **1970**, 13, 922-925
- 9 I. S. Park, S. Y. Lee, C. Adachi, T. Yasuda, *Advanced functional materials*, **2016**, 26, 1813-1821.
- 10 S. Hirata, Y. Sakai, K. Masui, H. Takara, S. Y. Lee, H. Nomura, N. Nakamura, M. Yasumatsu, H. Nakanotani, Q. Zheng, K. Shizu, H. Miyazaki, C. Adachi, *Nature Materials*, **2015**, 14, 330-336 .

- 11 J. W. Sun, J. Y. Baek, K. Kim, C. Moon, J. Lee, S. Kwon, Y. Kim, J. Kim, *Chemistry of Materials*, **2015**, 27, 6675-6681
- 12 T. Lin, T. Chatterjee, W. Tsai, W. Lee, M. Wu, M. Jao, K. Pan, C. Yi, C. Chung, K. Wong, C. Wu, *Advanced Materials*, **2016**, 28, 6976-6983
- 13 Becker & Hickl GmbH, Simultaneous Phosphorescence and Fluorescence Lifetime Imaging by Multi-Dimensional TCSPC and Multi-Pulse Excitation, Application note, 2016, available on [www.becker-hickl.com](http://www.becker-hickl.com)
- 14 A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Applied Physics Letters*, **2011**, 98, 083302
- 15 Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat Photon* **2014**, 8, 326-332.
- 16 K. Shizu, H. Tanaka, M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaiji, C. Adachi, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, 119, 1291–1297.
- 17 M. Numata, T. Yasuda and C. Adachi, *Chemical Communication*, **2015**, 51, 9443-9444 .
- 18 V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurovich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *New Journal of Chemistry*, **2002**, 26, 1171-1178.
- 19 P. Kucheryavy, G. Li, S. Vyas, C. Hadad, K. D. Glusac, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2009**, 113, 6453-6461.
- 20 S. Feuillastre, M. Pauton, L. Gao, A. Desmarchelier, A. J. Riives, D. Prim, D. Tondelier, B. Geffroy, G. Muller, G. Clavier, G. Pieters



- , *Journal of American Chemical Society*, **2016**, 138, 3990–3993
- 21 Albert M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 83, 2213-2228
- 22 V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and Photophysics Concepts, Research, Applications*, **2014**, p69.
- 23 K. Sato, K. Shizu, K. Yoshimura, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Physics Review Letters*, **2013**, 110, 247401
- 24 Y.J. Cho, S. K. Jeon, S. Lee, E. Yu, J. Y. Lee, *Chemistry of Materials*, **2016**, 28, 5400-5405
- 25 V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanui, L. Biczok, A. Demeter, T. Berces, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, **1994**, 90, 411-421
- 26 Yamaguchi, S.; Tamao, K.. *Journal of the Chemical Society Dalton Transaction*. **1998**, 22 3693– 370223
- 27 P. Data, P. Pander, M. Okazaki, Y. Takeda, S. Minakata, A. P. Monkman, *Angewandte International Edition*, **2016**, 55, 5739-5744
- 28 F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Advanced Materials* **2013**, 25, 3707-3724
- 29 K. Kawasumi, T. Wu, T. Zhu, H. S. Chae, T. V. Voorhis, M. A. Baldo, and T. M. Swager, *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, 137, 11908-11911
- 30 G. Mehes, H. Nomura, Q. Zhang, T. Nakagawa, C. Adachi, *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, 51, 11311-11315
- 31 박종진, 윤웅찬, 강상욱, 광화학의 이해, **2011**
- 32 Y. Tao, K. Yuan, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W.

Huang. *Advamced Materials* **2014**, 26, 7931-7958.

33 A. Demeter, T. Berces, L. Boczok, V. Wintgens, P. Valat, J.

Kossanyi, *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100, 2001-2011

## Chapter 3. N아릴 1,8-나프탈이미드의 작용기 도입을 통한 발광 스펙트럼 영역의 미세 조절

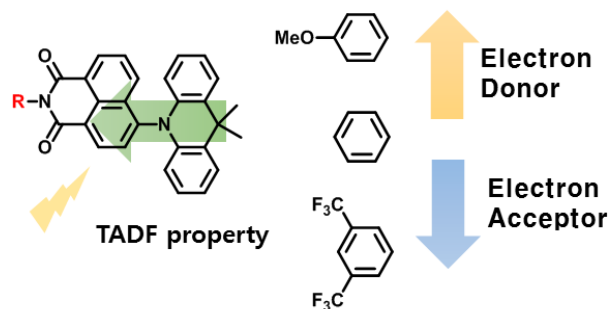
### 3.1 도입

앞서 Chapter 2에서는 1,8-나프탈이미드를 전자 받개로 하여 500nm 이후의 발광영역의 열 활성화 지연형광을 발현하는 분자를 구현하였다. 그러나 전자 주개의 세기를 조절하면 그 발광 영역의 크게 장파장 영역으로 이동하면서 발광 색이 크게 변했다. 이와 더불어 전자 주개 부분을 달리하여 설계된 분자들도 전자 주개의 종류에 따라 그 발광영역이 크게 변하였다. 그러한 이유로 전자 주개 부분의 종류를 바꾸는 방법은 분자 전체의 ICT세기가 크게 변하기 때문에 발광 영역의 미세한 조절과 고 효율의 적색계열 발광체의 구현에는 한계가 존재하였다.

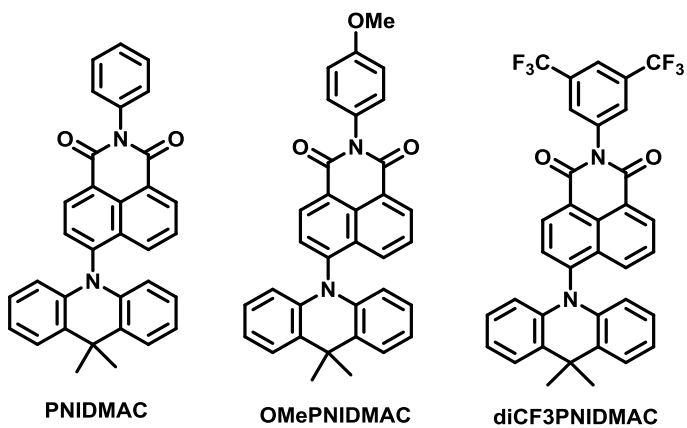
이러한 발광체들을 디스플레이에 적용하기 위해서는 고 효율뿐만이 아니라 색 순도도 중요한 요소이기 때문에 고 색순도의 TADF 발광체에 관한 연구도 이루어져 왔다.<sup>2,3,4,5,6</sup> 이 1,8-나프탈이미드를 기반으로 한 TADF 물질을 디스플레이에 적용하는데 있어서 아릴 아민 계열의 전자 주개를 통한 발광 영역의 조절보다는 2차적으로 그 영역을 조절하는 것이 필요하다고 할 수 있다.

이에 대한 접근법으로써 본 연구에서는 1,8-나프탈이미드의

N위치에 치환기를 메틸기가 아닌 페닐을 기반으로한 아릴기를 치환하는 방법을 도입하였다. 이는 1,8-나프탈이미드의 N위치에 있는 페닐기는 나프탈이미드와 거의 수직을 이루고 있어 그로 인하여 능동적인 ICT 준위 조절을 통하여 효율적인 계간 교차를 통해 상온 인광을 구현한 것에 기반을 하였다.<sup>7</sup> 열 활성화 지연형광을 효과적으로 보여주었던 1,8-나프탈이미드에 9,9-다이메틸 아크리딘이 전자 주개로서 작용하는 14NIDMAC를 기반으로 하여, N위치에 치환하는 벤젠 기반의 아릴기를 페닐기, 전자 주개 특성을 가진 메톡시기를 도입한 4-메톡시페닐기와<sup>8</sup> 전자 받개 특성을 가진 트라이 플루오로메테인이 도입된 3,5-다이트라이플루오로페닐기를<sup>9</sup> 적용한 분자를 설계하였다. 이 설계한 분자의 구조와 이름을 아래 **Scheme 3.1**과 **Scheme 3.2**에 정리하였다.



**Scheme 3.1** 제안한 N-아릴 1,8-나프탈이미드 기반 분자의 개괄



**Scheme 3.2** 설계한 N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 분자구조와 그 이름

## 3.2 실험

### 3.2.1 합성

설계한 분자들의 합성과정은 **Scheme 3.3**에 표시하였다. 상업적으로 이용 가능한 시약은 Sigma-Aldrich, Acros Organics, Alfa Aesar와 TCI Chemicals를 통해 구매하였다. 구매한 시약은 따로 정제 과정을 거치지 않고 바로 이용하였다. 반응에 사용한 초자와 교반자석은 오븐에서 충분히 건조시킨 후 사용하였으며 반응진행상황은 박막크로마토그래피 (TLC)를 통해 확인하였다. TLC에서 이동하는 이동상의 위치는 UV램프의 254 nm와 365 nm 빛을 이용해 확인하였다. 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 물질을 분리하였으며 실리카겔 60G (입자의 크기: 0.015~0.040 mm) 를 고정상으로 사용하였다. 반응의 중간체는 Bruker AVANCE-300 <sup>1</sup>H-NMR spectrometer을 통하여 확인하고, 최종물질은 300MHz <sup>1</sup>H-NMR, CHNS 원소분석기(elemental analysis)와 유도 결합 플라즈마 질량 분석(inductively coupled plasma mass spectrometry)을 통하여 최종 확인하였다.

#### 6-Bromo-2-phenyl-1H-benzo[d,e]isoquinoline-1,3(2H)-dione (1)의 합성

100 ml 둥근바닥 플라스크에 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (600 mg, 2.16 mmol)을 에탄올 30 ml에 첨가하여 50 °C로 가열환류를 30분 진행하였다. 그 후 aniline (236 mg, 2.60 mmol)을 둥근바닥 플라스크에

첨가한 후 65 °C로 4 시간 동안 가열환류를 진행하였다. 그 후 생성된 침전물을 걸러내고, 에탄올로 세척하여 진공 오븐에 건조하여 **1**을 얻었다..

노란색 고체, 수율: 320 mg (42%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.70 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 8.63 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.45 (d, J = 7.9 Hz 1H), 8.07 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.90 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.47 – 7.59 (m, 3H), 7.30 (d, J = 7.0 Hz 2H).

#### **6-Bromo-2-(4-methoxyphenyl)-1H-benzo[d,e]isoquinoline-1,3(2H)-dione (2) 의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크에 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (600 mg, 2.16 mmol)을 아세트산 30 ml에 첨가하여 50 °C로 가열 환류를 30분 진행하였다. 그 후 4-methoxyaniline (320 mg, 2.60 mmol)을 둥근바닥 플라스크에 첨가한 후 120 °C로 14 시간 동안 가열환류를 진행하였다. 그 후 생성된 침전물을 걸러내고, 에탄올로 세척하여 진공 오븐에 건조하여 **2**를 얻었다..

흰색 고체, 수율: 500 mg (61%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.69 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 8.60 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 8.45 (d, J = 7.8 Hz 1H), 8.07 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.90 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.20 – 7.24 (m, 2H), 7.04 – 7.09 (m, 2H), 3.88 (s, 2H).

#### **2-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-6-bromo-1H-benzo[d,e]isoquinoline-1,3(2H)-dione (3) 의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크에 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (600 mg, 2.16 mmol), Zinc acetate (640 mg, 3.47 mmol)를 quinoline 15 ml에 첨가하여 50 °C로 가열환류를 30 분 동안 진행하였다. 그 후 3,5-bis(trifluoromethyl)aniline (745 mg, 3.25 mmol)을 둥근바닥 플라스크에 첨가한 후 180 °C로 24 시간 동안 가열환류를 진행하였다. 혼합물에서 물과 dichloromethane을 이용하여 유기물을 추출하였고 그 후 MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 잔여 물을 제거하였다. 회전증발기를 통해 용매를 제거한 후 클로로포름과 메탄올을 이용하여 재결정을 진행하여 **3**을 얻었다.

흰색 고체, 수율: 650 mg (62%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.72 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 8.47 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.12 (d, J = 8.1 Hz 1H), 8.01 (s, 1H), 7.93 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.83 (s, 2H).

#### **6-(9,9-Dimethylacridin-10(9H)-yl)-2-phenyl-1H-benzo[d,e]isoquinoline-1,3(2H)-dione (PNIDMAC)의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크를 감압과 아르곤 치환을 통하여 플라스크 안의 기체를 아르곤으로 치환한 후, **1** (300 mg, 0.85 mmol), 9,9-dimethyl arcridine (213 mg 1.0 mmol), sodium tert-butoxide (163 mg, 1.70 mmol), Bis(tri-*tert*-butylphosphine)palladium(0) (30 mg, 0.06 mmol)을 넣고 anhydrous toluene 8 ml를 넣어 100 °C로 가열환류를 14 시간 동안 진행하였다. 혼합물을 물과 dichloromethane을 이용하여 유기층을 분리한 후, 유기층의 잔존하는 물을 anhydrous MgSO<sub>4</sub>를 이용하여



제거하였다. 그 후 용매를 제거한 후, 남은 물질을 EtOAc와 n-hexane을 1:4 비율로 혼합한 용액을 이동상으로 하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 진행하고 분리해낸 물질을 dichloromethane과 methanol을 이용하여 재결정하여 화합물을 얻었다.

주황색 고체, Yield: 40 mg (9.8%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.86 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 8.68 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 8.09 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 7.83 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.68 (t,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7.49 – 7.62 (m, 5H), 7.35 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 6.86 – 6.99 (m, 4H), 5.98 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 1.78 (d,  $J = 23.4$ , 6H), Elem, Anal. Calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ : C, 82.48; H, 5.03; N, 5.83; O, 6.66 found C, 83.50; H, 5.62; N, 5.90, HRMS(FAB,  $m/z$ ) : Calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$  : 482.19 found 481.19

**6-(9,9-Dimethylacridin-10(9H)-yl)-2-(4-methoxyphenyl)-1H-benzo[d,e]isoquinoline-1,3(2H)-dione (OMePNIDMAC)의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크를 감압과 아르곤 치환을 통하여 플라스크 안의 기체를 아르곤으로 치환한 후, **2** (350 mg, 0.91 mmol), 9,9-dimethyl acridine (209 mg 1.0 mmol), sodium tert-butoxide (175 mg, 1.82 mmol), Bis(tri-*tert*-butylphosphine)palladium(0) (32 mg, 0.06 mmol)을 넣고 anhydrous toluene 10 ml를 넣어 100 °C로 가열환류를 14 시간 동안 진행하였다. 혼합물을 물과 dichloromethane을 이용하여 유기층을 분리한 후, 유기층의 잔존하는 물을 anhydrous  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 제거하였다. 그 후 용매를 제거한 후, 남은 물질을 EtOAc와 n-hexane을 1:4 비율로 혼합한 용액을 이동상으로 하여 silica gel 컬럼

크로마토그래피를 진행하고 분리해낸 물질을 dichloromethane과 methanol을 이용하여 재결정하여 화합물을 얻었다.

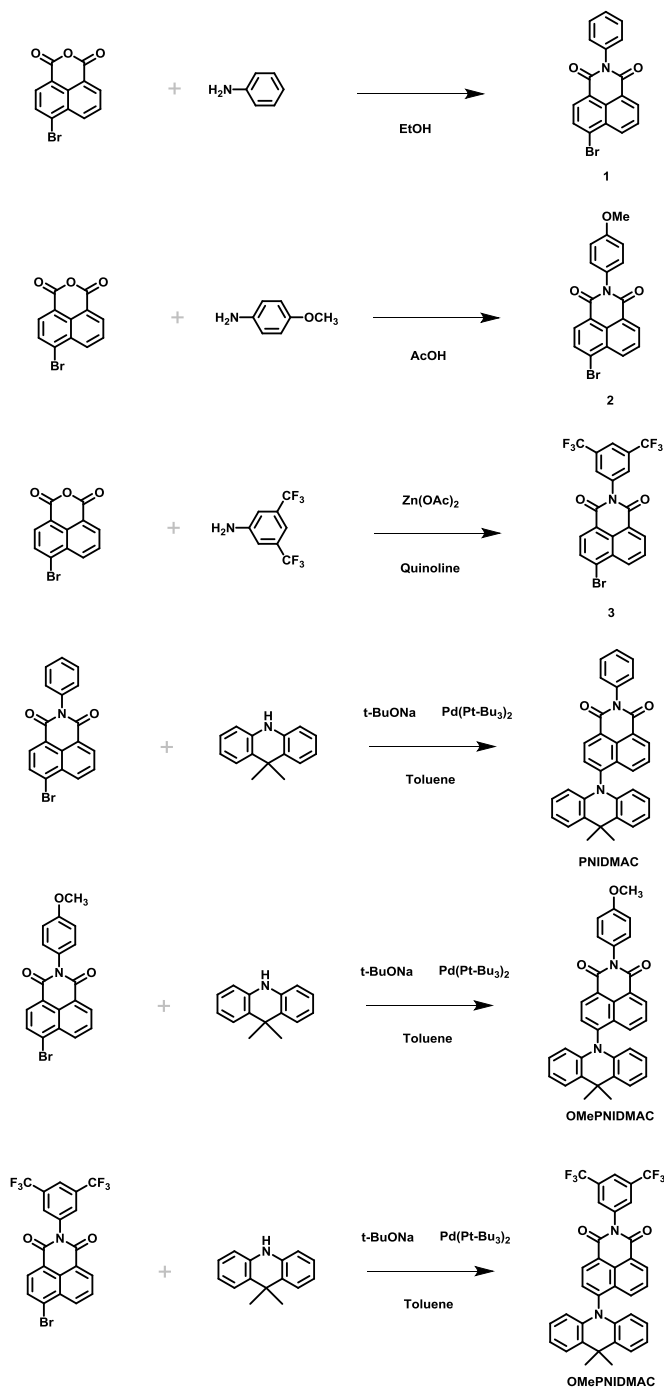
주황색 고체, Yield: 120 mg (26%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.85 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 8.67 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 8.08 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.82 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.67 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.08 – 7.28 (m, 4H), 7.35 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 6.84 – 6.98 (m, 4H), 5.97 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 1.78 (d,  $J = 23.4$ , 6H), Elem, Anal. Calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ : C, 79.98; H, 5.13; N, 5.49; O, 9.40 found C, 79.68; H, 5.58; N, 4.66, HRMS(FAB,  $m/z$ ) : Calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$  : 511.20 found 511.20

**2-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-6-(9,9-dimethylacridin-10(9H)-yl)-1H-benzo[d,e]isoquinoline-1,3(2H)-dione (diCF<sub>3</sub>PNIDMAC)의 합성**

100 ml 둥근바닥 플라스크를 감압과 아르곤 치환을 통하여 플라스크 안의 기체를 아르곤으로 치환한 후, **3** (489 mg, 1 mmol), 9,9-dimethyl acridine (230 mg 1.1 mmol), sodium tert-butoxide (192 mg, 2 mmol), Bis(tri-*tert*-butylphosphine)palladium(0) (36 mg, 0.07 mmol)을 넣고 anhydrous toluene 20 ml를 넣어 100 °C로 가열환류를 14 시간 동안 진행하였다. 혼합물을 물과 dichloromethane을 이용하여 유기층을 분리한 후, 유기층의 잔존하는 물을 anhydrous  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 제거하였다. 그 후 용매를 제거한 후, 남은 물질을 EtOAc와 *n*-hexane을 1:4 비율로 혼합한 용액을 이동상으로 하여 silica gel 컬럼 크로마토그래피를 진행하고 분리해낸 물질을 dichloromethane과

methanol을 이용하여 재결정하여 화합물을 얻었다.

주황색 고체, Yield: 300 mg (49%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.89 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 8.67 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 8.14 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.89 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.71 (t,  $J = 8.4$ , 1H), 7.54 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 6.88 – 7.01 (m, 4H), 5.94 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 1.79 (d,  $J = 22.5$ , 6H), Elem. Anal. Calcd for  $\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ : C, 68.18; H, 3.60; F, 18.49; N, 4.54; O, 5.19 found C, 68.27; H, 3.99; N, 4.04, HRMS(FAB,  $m/z$ ) : Calcd for  $\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$  : 617.16 found 617.16.



**Scheme 3.3** N-아릴 1,8-나프탈이미드 기반 분자의 합성

### 3.2.2 DFT 계산

안정화된 분자구조의 확인과 광-물리적 특성을 예측하고자 DFT계산을 통하여 최적화된 분자 구조를 계산하고, TD-DFT계산을 통해 여기 상태에서의 거동과 에너지 준위를 계산하였다. (basis set: B3LYP 6-31G d, p) 모든 계산은 chemdraw® 통해 만든 chm파일을 hyperchem을 이용하여 molecular mechanics와 semi-empirical 방법을 통해 분자구조를 최적화 하여 mol2파일을 만든 후, Gaussian 09 package를 통해 DFT 및 TD-DFT계산을 진행하였다.

### 3.2.3 광 물리적 특성 평가

흡광 스펙트럼은 Shimadzu UV-1650-PC를 사용하여 300 nm부터 700 nm까지 측정하였다. 발광 스펙트럼과 relative PLQY와 absolute PLQY는 PTI QuantaMaster 40 spectrofluorometer를 사용하여 측정하였다. 저온 발광 스펙트럼은 Jasco사의 FP-6500를 사용하였고, 액체질소를 사용하여 77 K의 저온에서 인광모드를 사용하여 30 ms 이후의 발광을 측정하여 분자의 인광을 확인하였다. 분자들의 발광의 과정을 확인하기 위하여 진행한 time-correlated single photon counting (TCSPC) 실험은 PicoQuant사의 Picoharp 와 NanoHarp을 사용하여 측정하였고, 342 nm pulsed LED source를 사용하였다. 자료 분석은 PicoQuant Fluofit 소프트웨어를 사용하였다.

### 3.3 결과 및 논의

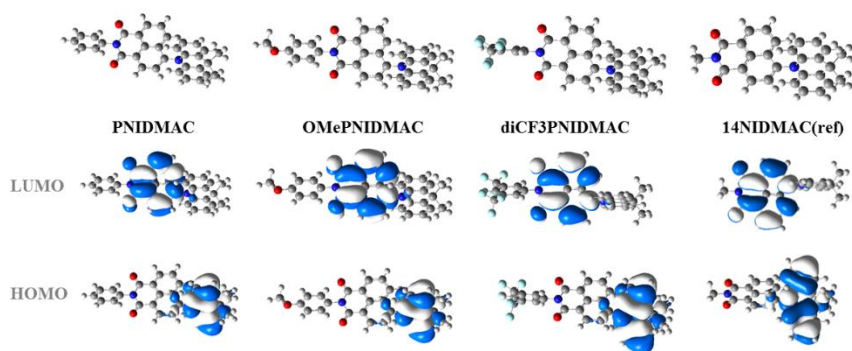
#### 3.3.1 밀도 범함수 이론(DFT)

설계된 N치환 나프탈이미드 기반의 열 활성화 지연 형광 발현 분자들의 안정화된 구조확인과 HOMO와 LUMO에서의 전자 밀도, 전이 상태의 에너지와 그 광 물리적 특성을 예측하기 위해 DFT계산을 진행하였다.

**Figure 3.1**에 최적화된 분자 구조와 HOMO와 LUMO에서의 전자 밀도의 공간적 분포를 나타내었다. 이와 더불어 기준 물질로 설정한 1,8-나프탈이미드의 N위치에 메틸기가 치환된 Chapter 2의 14NIDMAC의 계산 결과도 함께 표시하였다.

세 분자 모두 14DMAC와 마찬가지로 전자 주개 아릴아민인 9,9-다이메틸 아크리딘에 HOMO의 전자 밀도가 분포하고, LUMO의 전자 밀도는 전자 받개인 1,8-나프탈이미드에 분포를 한다는 것을 보여주고 있다. TD-DFT를 통하여 단일항과 삼중항의 여기상태 에너지와 그 전이의 특성을 예측하였다. 세 분자 모두 14NIDMAC와 마찬가지로 가장 낮은 에너지의 단일항의 전이는 HOMO에서 LUMO로 전자가 이동하며 그 oscillator strength가 작은 ICT 특성을 가짐을 예측하였다.<sup>10</sup> 단일항과 삼중항의 에너지 차이는 HOMO와 LUMO의 공간적 겹침이 작았기 때문에 약 0.01 eV로 작은 에너지를 보여 주었다. 특히 그 중에서도 N위치에 전자 받개 특성을 가진 3,5-다이플루오로메틸 페닐기로 치환된 diCF3PNIDMAC는 다른 두

분자보다 작은 단일항의 에너지를 보여주었다. 이를 통해 diCF3PNIDMAC가 나머지 분자들에 비하여 더 장파장 영역에서의 발광을 예측하였다.



**Figure 3.1** DFT를 통해 계산된 N치환 나프탈이미드와 기준 물질의 구조와 HOMO와 LUMO에서의 전자 밀도



**Table 3.1** PNIDMAC, OMePNIDMAC, diCF3PNIDMAC의 계산된 특성

	<b>PNIDMAC</b>	<b>OMeNIPDMAC</b>	<b>diCF3PNIDMAC</b>
<b>Dihedral angle<sup>a)</sup></b>	89.2 °	89.9°	88.3 °
<b>Oscillator strength<sup>b)</sup></b>	0.0001	0.0001	0.0002
<b>S1<sup>c)</sup></b>	1.99 eV	2.01 eV	1.84 eV
<b>T1<sup>c)</sup></b>	1.98 eV	2.00 eV	1.83 eV
<b><math>\Delta E_{S-T}</math><sup>c)</sup></b>	0.01 eV	0.01 eV	0.01 eV

<sup>a)</sup> DFT계산 결과로부터 얻어진 최적화된 구조를 통하여 도출

<sup>b)</sup> TD-DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 oscillator strength(f) 값

<sup>c)</sup> TD-DFT계산 결과로부터 얻어진 이론적인 최저 단일항과 삼중항 준위로부터 계산

### 3.3.2 광 물리적 특성

**Figure 3.2**와 **Figure 3.3**은 N-아릴 1,8-나프탈이미드 기반 발광체와 reference 물질 14NIDMAC의  $1 \times 10^{-5}$  M toluene 용액에서의 흡광 및 발광 스펙트럼이다. 흡광 스펙트럼에서 모두 400 nm에서 500 nm의 흡광도가 작고, 넓은 영역을 가지는 흡수 영역을 관찰 할 수 있다. 그리고 이 영역에서의 최대 흡수 파장은 PNIDMAC, OMeNIDMAC, diCF3niDMAC 각각 466 nm, 469 nm, 485nm로 기준으로 삼았던 14NIDMAC ( $\lambda_{\text{max, abs}} = 457$  nm)과 비교하면 최대 흡수 파장이 장파장으로 이동하였다는 것을 확인하였다. 그 중에서도 전자 받개 특성을 가진 아릴기가 치환된 diCF3PNIDMAC에서 다른 페닐기와 4-메톡시페닐기가 치환된 분자들보다 15nm정도 bathochromic 이동을 하였음을 보여준다.

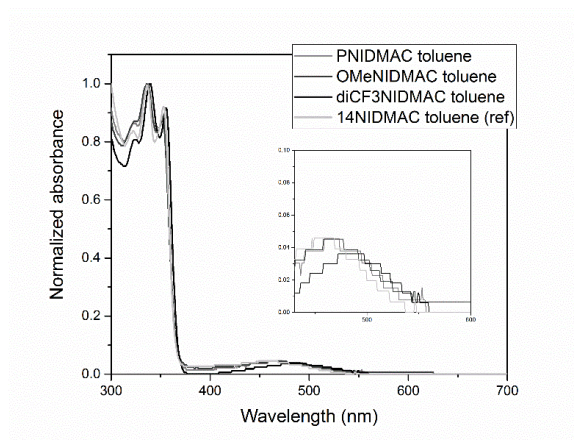
**Figure 3.3**에서 각 분자의 최대 발광 파장은 페닐기, 4-메톡시페닐, 3,5-다이트라이플루오로메틸페닐기가 치환된 분자가 각각 620 nm, 615 nm, 643 nm 로 PNIDMAC, OMeNIDMAC는 기준 물질의 발광 스펙트럼 영역이 비슷하였지만 ( $\lambda_{\text{max, em}} = 615$  nm) 흡광 스펙트럼에서와 같이 diCF3NIDMAC가 발광 스펙트럼에서도 다른 두 물질에 비해 발광 영역이 28 nm만큼 장파장으로 이동하였다.

이 발광의 특성을 확인하기 위하여 N아릴 1,8-나프탈이미드 기반의 발광체의 용매 의존성 변색을 관찰하였으며, 용매의 극성이 커질수록 그 발광이 장파장으로 이동하는 것과 Lippert-Mataga plot에서 음의 기울기를 가지는 것을 통해 이 분자들의 발광이 ICT에 의한 발광이라고 해석된다.<sup>11</sup> (**Figure 3.4**)

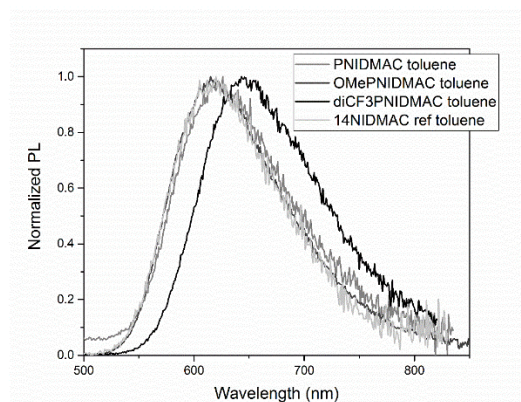
N아릴 1,8-나프탈이미드 발광체와 기준 물질인 14NIDMAC의 흡광과 발광 스펙트럼에서의 최대 파장의 차이는 Chapter 2에서와는 달리 전자 주개의 세기 조절에 따라 이동하는 파장의 변화보다 작았다. 이는 DFT 계산에서처럼 설계된 분자들의 단일항은 9,9-다이메틸 아크리딘에서 1,8-나프탈이미드로의 분자 내 전하 이동에 그 기반을 두기 때문이라고 생각된다.

이러한 발광의 이동을 설명하기 위하여 하멧이 제시한 개념을 도입하였다.<sup>12,13</sup> 하멧이 제시한 하멧 식은 방향족 구조에서의 치환기에 따라 달라지는 반응성 및 매커니즘 및 전이 상태의 구조를 알아보기 위하여 이용되고 있는 방법이다. 여러 치환기들의 시그마 상수를 통해 작용기의 전자를 당기는 성질 혹은 전자를 넘겨주는 성질과 그 세기에 대한 척도를 알 수 있다. 음의 값을 가질수록 치환기가 전자를 주는 성질을 가지고, 양의 값을 가질수록 치환기가 전자를 당기는 성질을 가지게 된다. 치환기가 없을 때를 0이라고 하면 파라 위치에 메톡시기가 달린 4-메톡시 페닐의 시그마 상수는 -0.27이며 3번과 5번 탄소에  $\text{CF}_3$ - 달린 3,5-다이트라이플루오로메틸페닐의 경우에는 +0.86의 값을 가지게 된다. 이를 통해 N 위치에 3,5-다이트라이플루오로메틸페닐이 치환된 1,8-나프탈이미드는 더 강한 전자 받개 특성을 가질 것임을 예측할 수 있다. 따라서 이로 인하여 단일항의 에너지가 안정화 되어 장파장으로의 이동이 크다고 할 수 있다. 하지만 상대적으로 작은 시그마 상수를 가지는 4-메톡시페닐은 단일항 에너지 준위 형성에 크게 영향을 주지 못하여 페닐기와 비슷한 발광 영역을 가지는 것이라고 생각된다.

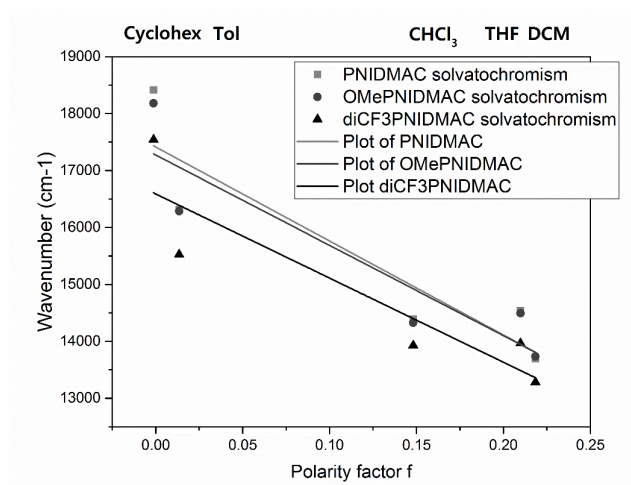
이 분자들의 아르곤 치환 전과 후의 quinine sulfate를 이용하여<sup>14</sup> 상대적 PLQY의 측정을 통해 삼중항 여기자의 발광으로의 활용 가능성을 살펴보았다. 아르곤 치환시 PNIDMAC는 3.3%에서 23%로 약 7배, OMePNIDMAC는 3.4%에서 27%로 약 8배 상승하였고, diCF3PNIDMAC는 5.1%에서 11%로 약 2배가량 향상되었다. diCF3PNIDMAC는 다른 두 분자에 비해 낮은 PLQY를 보여주는데 에너지 간격 법칙에 의해 장파장 영역으로의 이동하면서 기저 상태와 전이 상태에서의 진동 준위가 겹쳐져 비복사 과정을 통해 기저 상태로 돌아가는 전자들의 수가 많기 때문이라고 생각된다.



**Figure 3.2** PNIDMAC, OMePNIDMAC, diCF3niDMAC, 14NIDMAC toluene 용액에서의 흡수 스펙트럼 ( $1 \times 10^{-5}$  M)



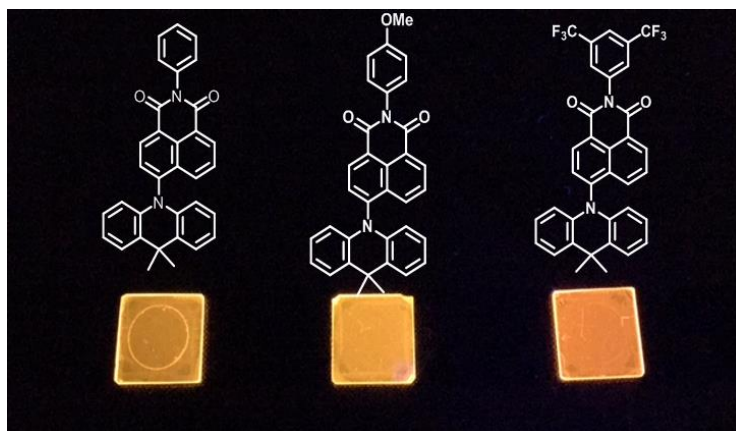
**Figure 3.3** PNIDMAC, OMePNIDMAC, diCF3niDMAC, 14NIDMAC toluene 용액에서의 발광 스펙트럼 ( $1 \times 10^{-5}$  M)



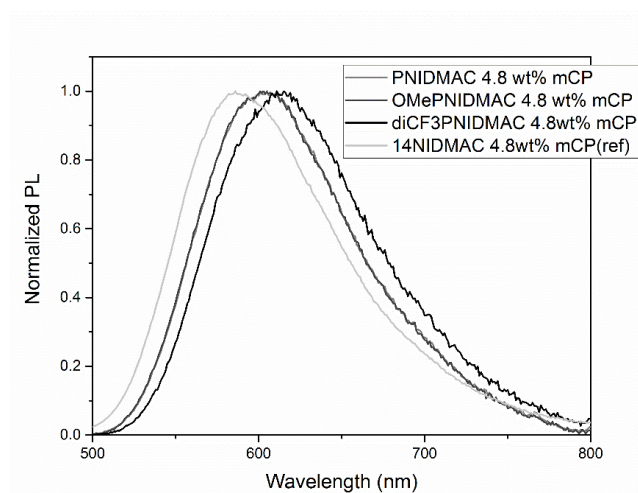
**Figure 3.4** N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 분자의 Lippert-Mataga plot

Toluene 용액과 함께 mCP와 혼합하여 만든 필름에 관해서도 발광 스펙트럼을 측정하였다. **Figure 3.6**에서 최대 발광 파장은 PNIDMAC, OMeNIDMAC, diCF3niDMAC 각각 604 nm, 604 nm, 615 nm로 585 nm에서 최대 발광 파장을 가지는 14NIDMAC의 필름상에서와는 비해 발광영역이 bathochromic 이동을 하였다. Toluene 용액과 mCP 필름의 최대 발광 파장이 달라지는 이유는 설계된 분자들의 단일항 준위는 분자 내 전하이동으로 인하여 생기는 준위이기 때문에 주변 환경, 즉 용매나 호스트와의 상호작용에 의해 달라지기 때문이라고 생각된다.<sup>15</sup>

용액상에서의 발광과 마찬가지로 트라이플루오로메틸기가 치환된 diCF3NIDMAC는 다른 N아릴 나프탈이미드 기반 분자보다 최대 발광 파장이 10 nm 만큼 장파장으로 이동하였다. 이는 용액에서와 같이 전자 받개 특성이 강한 3,5-다이트라이플루오로메틸페닐기의 의해 이동한 것이라고 생각된다. 또한 이 필름에서의 PLQY를 측정하였다. PNIDMAC는 45%, OMeNIDMAC는 43%, diCF3niDMAC는 41%로 비슷한 수준의 발광 효율을 보여주었다. 또한 이는 14NIDMAC의 필름의 PLQY인 29.5%보다 더 향상된 효율을 보여주고 있다. 이를 통해 전자 받개와 전자 주개의 조합을 변경하는 것 이외에도 작용기 치환을 통하여 발광 영역의 미세조절이 가능하다는 것을 광 발광을 통해 확인할 수 있었다. 정류상태의 광 물리적 특성을 아래 **Table 3.2**에 정리하였다.



**Figure 3.5** N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 물질을 mCP와 혼합하여 만든 필름의 광 발광 (excitation 365 nm)



**Figure 3.6** N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 물질을 mCP와 혼합하여 만든 필름에서의 발광 스펙트럼(4.8 wt%)



**Table 3.2** N 아릴 1,8-나프탈이미드 기반 분자의 흡광 및 발광 스펙트럼의 최대 파장, PLQY 및 band gap

	NIPDMAC	OMePNIDMAC	diCF3NIDMAC
$\lambda_{\text{max,abs,sol}}$ (nm)	336, 352, 466	336, 351, 469	339,355, 485
$\lambda_{\text{max,em,sol}}$ (nm)	620	615	643
$\lambda_{\text{max,em,film}}$ (nm)	604	604	615
$\Phi_{\text{tol}}$ (deareated)	0.23	0.27	0.11
$\Phi_{\text{,mCP}}$	0.45	0.43	0.41
band gap (eV)	2.21	2.21	2.23

- a) 342nm로 여기
- b) mCP의 최대 흡수 파장인 338 nm로 여기
- c) 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 1×10<sup>-5</sup> M quinine sulfate의 PLQY를 51%로 기준
- d) 적분구를 활용한 절대적 PLQY측정
- e) 흡광 스펙트럼에서 가장 에너지가 작은 영역의 onset을 [1240/ $\lambda_{\text{onset}}$ ]를 이용하여 도출

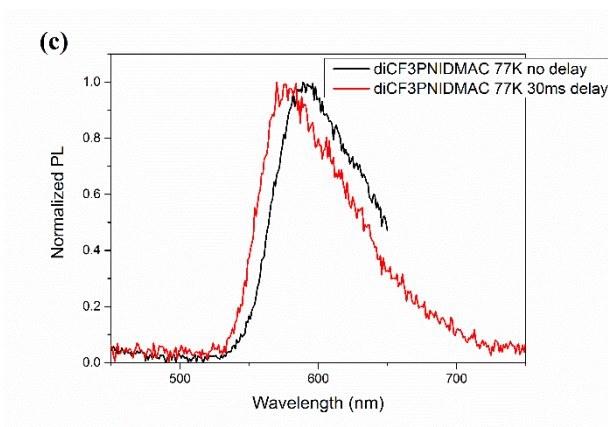
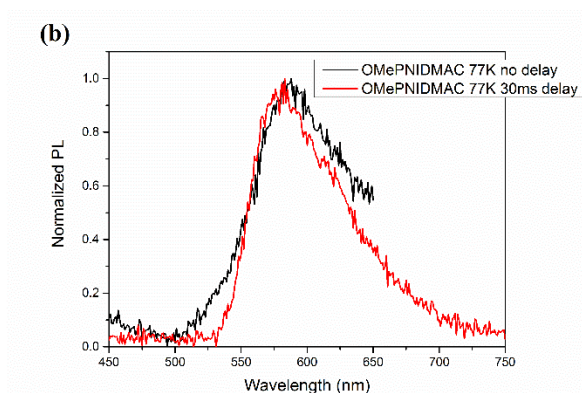
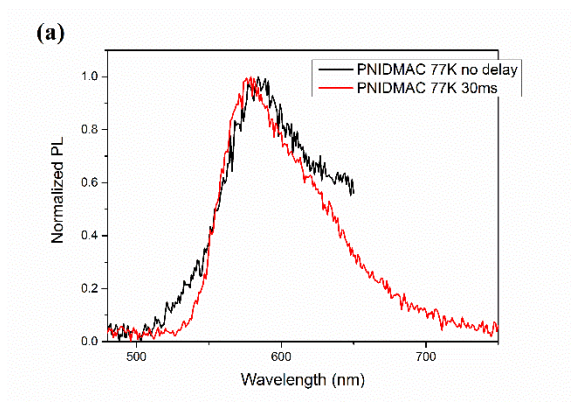
지연 형광의 발현 가능성을 조사하기 위하여 극 저온에서의 인광 스펙트럼과 형광 스펙트럼을 측정하였다. **Figure 3.7**에서 세 분자 모두 인광 스펙트럼의 onset에서의 에너지가 2.31 eV로 크게 차이가 나지 않았다. 형광과 인광 스펙트럼의 가장 큰 에너지인 0-0 진동준위 에너지 차이를 이용하여 계산한  $\Delta E_{S-T}$ 은 PNIDMAC는 0.11 eV, OMeNIDMAC는 0.13 eV, diCF3niDMAC는 0.07 eV였다. 이는 앞선 정류상태의 발광 특성에서처럼 작용기를 통한 ICT 세기의 조절로 인하여 단일항의 준위가 조절이 되었고, 이로 인해 단일항과 삼중항의 에너지 차이가 작아졌기 때문이라고 생각된다.<sup>16</sup>

**Figure 3.8**과 **Figure 3.9**은 상온에서 측정한 N-아릴 1,8-나프탈이미드 기반 발광체의 toluene 용액과 mCP와 20:1 비율로 혼합하여 스핀코팅한 필름에서의 시분해성 발광 스펙트럼이다. 세 분자 모두 두 개의 photoluminescence decay를 보여주었다. 그리고 그 성분의 발광 수명은 nanosecond와 microsecond의 성분을 통해 이 분자의 발광이 순간 형광과 지연 형광 모두를 보여주고 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 상온에서 지연형광이 발현되는 점과 작은 단일항과 삼중항의 에너지 차이를 가지고 있기 때문에 이 지연 형광은 열 활성 지연 형광이라고 생각된다.<sup>17</sup>

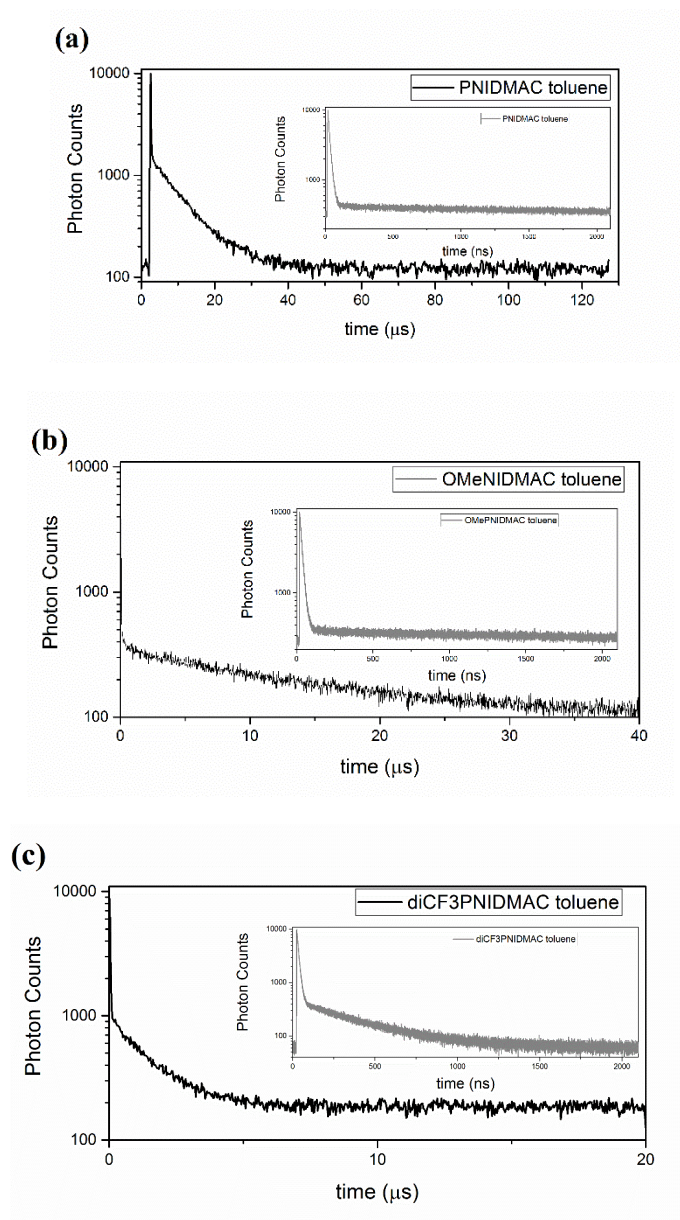
작은  $\Delta E_{S-T}$ 값을 보여주었던 diCF3PNIDMAC는 다른 두 분자에 비해 지연형광의 발광 수명이 짧았다. 이는  $\Delta E_{S-T}$ 가 작을수록 지연 형광의 발광 수명이 짧아진다는 경향성과 일치한다.<sup>18</sup> N-아릴 1,8-나프탈이미드 기반 열 활성 지연 형광 물질들의 발광 수명을 **Table 3.3**에 정리하였다. 이와 더불어 열 활성 지연 형광을 방출하는 물질은 그 지연 형광의 발광 수명 및 그 세기가 온도에 따라

변하게 된다.<sup>19</sup> 그리하여 diCF3PNIDMAC를 mCP와 78혼합한 필름을 이용하여 78 K부터 292 K까지 온도 의존성 photoluminescence decay를 살펴보고 이를 **Figure 3.10**에 나타내었다. 긴 lifetime을 가지는 발광의 세기와 그 기울기가 온도에 따라 변하는 것을 통해 lifetime이 긴 발광 성분은 열 활성화 지연형광 과정을 통하여 나오는 것임을 알 수 있다.

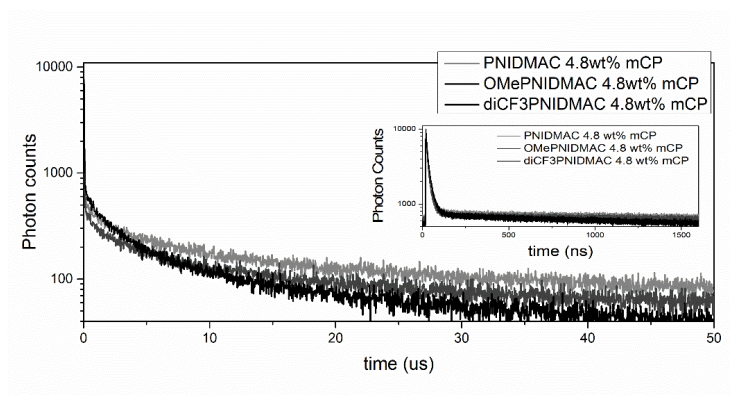
Chapter 2에서와 같이 mCP와 혼합된 필름에서의 prompt fluorescence와 delayed fluorescence의 발광 효율과 각각의 광 발광 과정의 속도 상수를 반응 속도론에 입각하여 순간 형광 속도 상수( $k_{pr}$ ), 지연 형광 속도 상수( $k_{dr}$ ), 계간교차 속도 상수( $k_{ISC}$ ), 역 계간교차 속도 상수( $k_{RISC}$ )를 도출하였다.<sup>20</sup> (**Table 3.4**) 기준 물질인 14NIDMAC보다 순간 형광의 발광 효율이 커졌기 때문에 더 큰 순간형광의 반응속도 상수를 가지는 것으로 생각된다.<sup>21</sup> 상온에서 지연 형광을 보여주는 세 분자 모두  $10^6/s^{-1}$ 대의 계간교차 속도 상수와  $10^5/s^{-1}$  근처의 역 계간교차 속도 상수를 보여주고 있다. 이는 host에 갇힌 N-아릴-1,8-나프탈이미드 기반 분자들의 진동운동의 가능성이 줄어들어 이로 인하여 발광 효율이 향상 되었다고 생각된다. 이를 통하여 치환기를 통한 발광 영역의 미세 조절을 하였어도 단일항의 에너지 준위는 전자 주개에서 전자 받개로의 분자 내 전하 이동에 의해 형성되므로 열 활성화 지연 형광의 특성을 유지할 수 있음을 확인하였다.



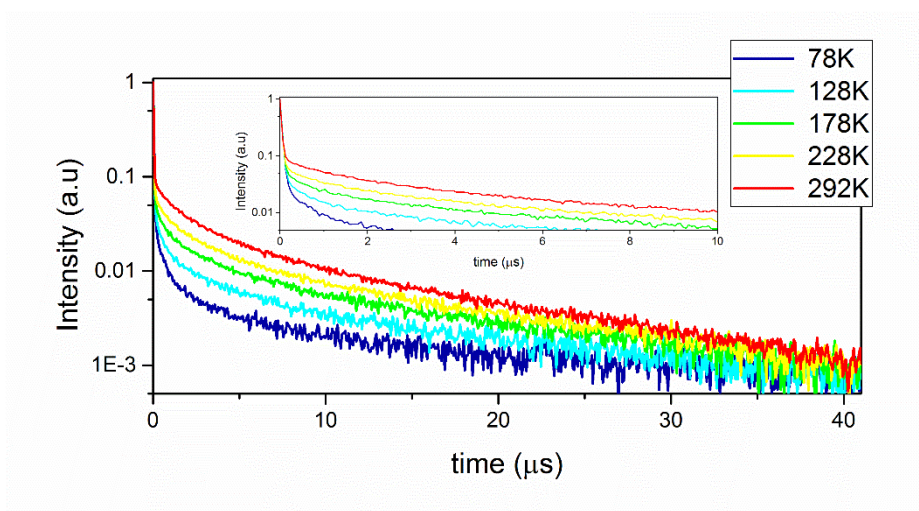
**Figure 3.7** (a) PNIDMAC (b) OMePNIDMAC (c) diCF<sub>3</sub>PNIDMAC의  
77K에서의 형광 및 인광 스펙트럼



**Figure 3.8** (a) PNIDMAC (b) OMePNIDMAC (c) diCF3PNIDMAC의 toluene 용액의 상온 photoluminescence decay ( $1 \times 10^{-5}$  M)



**Figure 3.9** N-아릴 나프탈이미드 기반 열 활성화 지연형광 분자의 mCP 혼합 필름에서의 상온 photo luminescence decay (4.8 wt%)



**Figure 3.10** diCF<sub>3</sub>NIPDMAC mCP 혼합 필름에서의 온도 의존성 photoluminescence decay (4.8 wt%)

**Table 3.3** N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 분자의 시간 분해성 광 물리적 특성

	PNIDMAC	OMePNIDMAC	diCF3PNIDMAC
$\tau_{\text{pf sol}} \text{ (ns)}^{\text{a)}$	14.9	15.1	11.0
$\tau_{\text{df sol}} \text{ (}\mu\text{s)}^{\text{a)}$	8.02	12.9	1.46
$\tau_{\text{pf film}} \text{ (ns)}^{\text{b)}$	13.6	13.5	17.4
$\tau_{\text{df film}} \text{ (}\mu\text{s)}^{\text{b)}$	15.4	16.7	11.2
$\Delta E_{\text{S-T}} \text{ (eV)}^{\text{c)}$	0.11	0.13	0.07

a)  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 의 톨루엔 용액에서 342 nm pulsed LED를 이용

b) mCP와 발광체를 20:1의 질량비율로 하여 quartz plate에 스핀코팅한 필름을 342nm pulsed LED를 이용하여 측정

c)  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 의 톨루엔 용액에서 77K에서 형광 스펙트럼과 인광 스펙트럼의 onset을  $[1240/\lambda_{\text{onset}}]$  을 통해 계산

**Table 3.4** N아릴 1,8-나프탈이미드 기반 열 활성화 지연 형광 물질의 mCP 혼합 필름에서의 광 물리적 과정의 속도 상수(4.8 wt%)

	PNIDMAC	OMePNIDMAC	diCF3PNIDMAC
$\Phi_{\text{pf}}$	8.42	10.2	13.9
$\Phi_{\text{df}}$	36.9	32.7	26.9
$k_{\text{pf}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$6.20 \times 10^6$	$7.59 \times 10^6$	$8.02 \times 10^6$
$k_{\text{df}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$2.40 \times 10^4$	$1.95 \times 10^4$	$2.40 \times 10^4$
$k_{\text{ISC}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$5.05 \times 10^6$	$5.78 \times 10^6$	$5.29 \times 10^6$
$k_{\text{RISC}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1.29 \times 10^5$	$8.16 \times 10^4$	$7.07 \times 10^4$



### 3.4 결론

앞선 Chapter 2에서는 전자 주개의 세기를 조절하여 전자 받개와 조합하는 접근은 발광 영역을 미세하게 조절을 하여 발광색의 미세한 조절에는 한계가 있었다. 따라서 능동적인 미세 조절을 위하여 본 연구에서는 1,8-나프탈이미드의 N-위치에 9,9-다이메틸 아크리딘을 전자 주개 아릴 아민 구조로 하여 페닐기와 주개 특성인 4-메톡시페닐가와 전자 받개 특성을 가진 3,5-다이트라이플루오로메틸페닐기를 도입한 분자를 설계하였다.

이 설계된 분자의 DFT 계산에서 세 분자 모두 작은 단일항과 삼중항의 차이를 가질 것임을 예측하였고, 전자 받개 특성을 가진 페닐기에 CF<sub>3</sub>-가 달린 분자가 단일항의 에너지 준위가 낮을 것임을 예측하였다. 실제로 톨루엔과 mCP와 혼합한 필름에서 DFT 계산에서의 예측 처럼 전자 받개 특성을 가진 아릴기가 1,8-나프탈이미드의 N위치에 치환된 분자가 기준 물질에 비해 용액에서는 약 28 nm, mCP 혼합 필름에서는 20 nm정도 이동하였다. 그리고 설계된 분자 모두 9,9-다이메틸 아크리딘에서 1,8-나프탈이미드로의 분자 내 전하 이동 특성을 가지기 때문에 기준 물질에서처럼 열 활성화 지연 형광을 확인할 수 있었다. 이와 더불어 필름 상에서의 PLQY는 기준 물질보다 10%이상 향상되었으며, 발광 영역이 이동하였음에도 불구하고 40%대의 PLQY를 보여주었다.

이를 통해 전자 받개의 치환기를 통해 발광 영역을 미세하게

조절 하면서도 열 활성화 지연 형광의 특성을 유지할 수 있음을 보여주었다. 이러한 발광 영역의 미세 조절을 통해서 색 순도의 조절이 가능할 것으로 기대되며, 이는 열 활성화 지연 형광 물질이 유기 디스플레이의 발광체로써의 적용에 한 층 더 가까워질 수 있는 분자설계 전략이 될 수 있을 것이라 생각된다.

### 3.5 참고문헌

- 1 S. Y. Lee, T. Yasuda, Y. S. Yang, Q. Zheng, C. Adachi, *Angewandte International Edition*, **2014**, 53, 6402-6406
- 2 H. M. Chihaya Adachi, Shizuo Tokito, *유기 EL 디스플레이 기초와 응용* **2010**.
- 3 T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta, *Advanced Materials*, **2016**, 28, 2777-2781 .
- 4 S. Y. Lee, C. Adachi, T. Yasuda, *Advanced Materials*, **2016**, .28, 4626-4631
- 5 J. Li, T. Nakagawa, J. Macdonald, Q. Zheng, H. Nomura, H. Miyazaki, C. Adachi, *Advanced Materials*, **2013**, 25, 3319-3323.
- 6 J. W. Sun, J. Y. Baek, K. Kim, C. Moon, J. Lee, S. Kwon, Y. Kim, J. J. Kim, *Chemistry of Materials*, **2015**, 27, 6675-6681.
- 7 X. Chen, C. Xu, T. Wang, C. Zhou, J. Du, Z. Wang, H. Xu, T. Xie, G. Bi, J. Jiang, J. N. Demas, C. O. Trindle, Y. Lao, G. Zhang, *Angewandte International Edition*, **2016**, 55, 9872-9876 .
- 8 J. McMurry. *유기화학* 6<sup>th</sup> edition, **2005**, p554
- 9 S. K. Park, J. H. Kim, S. J. Yoon, O. K. Kwon, B. K. An, S. Y. Park, *Chem. Mater*, **2012** 24, 3263-3268.
- 10 Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat Photon* **2014**, 8, 326-332
- 11 P. Kucheryavy, G. Li, S. Vyas, C. Hadad, K. D. Glusac, *The Journal*

- of *Physical Chemistry A*, **2009**, 113, 6453-6461
- 12 L. P. HAMMETT, *The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives*
- 13 C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chemical RevRws*, **1991**, 91, 165-195
- 14 Albert M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 83, 2213-2228
- 15 A. Demeter, T. Berces, L. Boczok, V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100, 2001-2011
- 16 I. S. Park, S. Y. Lee, C. Adachi, T. Yasuda, *Advanced functional materials*, **2016**, 26, 1813-1821.
- 17 L. Yu, Z. Wu, G. Xie, C. Zhong, Z. Zhu, H. Cong, M. Ma, C. Yang *Chemical Communication.*, 2016, 52, 11012-11015
- 18 B. Li, H. Nomura, H. Miyazaki, Q. Zhang, K. Yoshida, Y. Suzuma, A. Orita, J. Otera, C. Adachi, *Chemistry Letters* **2014**, 43, 319-321
- 19 Y.J. Cho, S. K. Jeon, S. S. Lee, E. Yu, J. Y. Lee, *Chemistry of Materials*, **2016**, 28, 5400-5405
- 20 F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Advanced Materials* **2013**, 25, 3707-3724.
- 21 T. Lin, T. Chatterjee, W. Tsai, W. Lee, M. Wu, M. Jao, K. Pan, C. Yi, C. Chung, K. Wong, C. Wu, *Advanced Materials*, **2016**, 28, 6976-6983

# **Abstract**

## **Systematic Design of Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Materials Comprising 1,8-Naphthalimide as an Electron Acceptor**

Dawoon Kim

Department of Materials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Thermally activated delayed fluorescence (TADF) is a phenomenon that an electron on triplet state can be up-converted to singlet excited state by small energy and it emits delayed fluorescence. Small energy gap between singlet and triplet state is prerequisite for realizing TADF. In Quantum mechanics, barrier of photon up-conversion triplet to singlet state is related to orbital overlap between HOMO and LUMO. Smaller orbital overlap HOMO and LUMO, narrower energy difference between singlet and triplet state is expected. To design TADF materials in pure organic molecules, there is an approach that makes steric hindrance between electron donor and acceptor to separate electron density HOMO and LUMO. These TADF molecules can be used in triplet oxygen sensing, time-resolved fluorescence imaging because spin-

forbidden triplet states are involved. Particularly, they have been considered as future material for electroluminescence (EL) devices because it can reach 100% internal EL efficiency because one triplet excited state electron is converted into one singlet excited state.

1,8-Naphthalimide (NI) is a well-known electron accepting moiety which has two electron withdrawing carbonyl group in naphthalene ring. Also, by El Sayed rule, molecules containing carbonyl group, they show high intersystem crossing rate because they formed nonbonding molecular orbital that causes spin-orbit coupling with  $\pi$ -orbital. Therefore, NI was investigated about room temperature phosphorescence (RTP) pure organic materials emitting yellow and orange-red color. However, the efficiency of molecules is too low compared to fluorescent molecules. Also, protection of oxygen is needed to achieve high efficiency RTP emission.

Inspired these findings, I designed donor-acceptor (D-A) type fluorescent molecules based on 1,8-naphthalimide moiety introducing bulky aryl amine groups as electron donor. By tuning intramolecular charge transfer singlet states, I showed that energy difference between singlet and triplet states can be tuned. Therefore, 1,8-naphthalimide can be acted as electron acceptor moiety of TADF.

## **In Chapter 2**

To verify the potential of 1,8-naphthalimide as a TADF acceptor, I have newly designed and synthesized and characterized 1,8-naphthalimide based organic fluorescent emitters introducing various electron donors. In DFT calculations, separation of HOMO and LUMO are confirmed. As increasing donating

strength, their emission range shifted bathochromically. Because their energy level of triplet states maintained although various donor moiety after 500nm range, the molecules that their singlet energy level is close to triplet states are emitting delayed fluorescence at room temperature. Modulating their singlet ICT states, 1,8-naphthalimide can be act as electron acceptor as TADF emitter. After that, I derivatized electron donors based on carbazole and 9,9-dimethyl acridine. More rigid acridine donor, spiroacridine based molecule has higher PLQY 42% than 9,9-dimethyl acridine based 1,8-naphthalimide derivative maintaining dual photoluminescence decay at room temperature.

### **In Chapter 3**

There is an limitation 1,8-naphthalimide based TADF material : It is hard to modulate their fine emission range by varying electron donors. To overcome this limitation, I introduced electron donor based and electron withdrawing aryl group on 1,8-naphthalimide at N position fixed the donor 9,9-. By introducing these aryl groups, their ICT strength minutely controlled so their emission range are finely tuned. Despite of change their emission, the efficiency of photoluminescence not much changed. Through the strategy, I showed spectral fine tuning on 1,8-naphthalimide based emitters with maintaining TADF property by various substitution on the electron acceptor

**Keywords: Thermally activated delayed fluorescence, 1,8-naphthalimide, Organic light emitting diodes, various donor engineering, N-substitution engineering, Triplet up-conversion**

**Student Number: 2015-20876**

